N° d'ordre : 331

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 5819

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri NAVAILLES
INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

**Contribution à l'étude
de la décomposition pseudo-monomoléculaire de l'oxyde azoteux
et de la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux.**

Soutenue le 24 juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut..... *Président*

J. HOARAU, Professeur.....
M. DESTRIAU, Professeur..... *Examinateurs*
R. BEN AIM, Professeur à l'Université de Paris VI.....

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0016

N° d'ordre : 331

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 5819

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri NAVAILLES
INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

**Contribution à l'étude
de la décomposition pseudo-monomoléculaire de l'oxyde azoteux
et de la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux.**

Soutenue le 24 juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut..... *Président*
J. HOARAU, Professeur.....
M. DESTRIAU, Professeur..... *Examinateurs*
R. BEN AIM, Professeur à l'Université de Paris VI.....

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS : Thierry
François
Laurence

AVANT-PROPOS

Monsieur le Professeur A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, Président de la Fédération des Laboratoires de Chimie Physique de Bordeaux, a bien voulu m'accueillir parmi ses chercheurs. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur R. BEN AIM, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a accepté de venir juger ce travail. Sensible à l'honneur qu'il me fait, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur M. DESTRIAU de m'avoir permis de réaliser ce travail dans son laboratoire. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de toute ma reconnaissance la plus sincère.

Monsieur le Professeur J. HOARAU a bien voulu participer au jury de cette thèse, je le prie d'accepter mes remerciements très respectueux.

L'aimable collaboration de M. L. CARALP, Maître-assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et les nombreuses discussions avec Mme F. CARALP, Chargée de Recherche au C.N.R.S., m'ont beaucoup stimulé tout au long de ces recherches. Pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée de la sorte, je leur adresse mes remerciements les plus chaleureux.

Le concours de l'ensemble du personnel technique de la Chimie Physique a permis de mener à bien cette étude. Je lui adresse, ainsi qu'à mes camarades de laboratoire, mes remerciements amicaux pour les marques de sympathie qu'ils m'ont toujours témoignées.

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA DECOMPOSITION PSEUDO-MONOMOLECULAIRE DE L'OXYDE AZOTEUX

ET DE LA REACTION ENTRE L'HYDROGENE ET L'OXYDE AZOTEUX

S O M M A I R E

INTRODUCTION ..... p 1

PREMIERE PARTIE

GENERALITES ET POSITION DU PROBLEME

CHAPITRE I - Rappels ..... p 3

I - Rappels de cinétique chimique ..... p 3

1°) Définitions ..... p 3

2°) Cinétique classique ..... p 4

3°) Phénoménologie de l'évolution des systèmes chimiques ..... p 9

4°) Réactions complexes et explosions ..... p 10

Conclusion ..... p 10

II - Rappel des travaux antérieurs sur la décomposition de l'oxyde azoteux et la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux ..... p 11

1°) Méthodes et techniques ..... p 11

2°) Analyse et discussion des résultats ..... p 12

3°) Mécanismes réactionnels ..... p 18

4°) Rôle de l'oxyde nitrique NO ..... p 19

5°) Explosion ..... p 20

6°) Conclusions ..... p 21

DEUXIEME PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II - Appareillage et mode opératoire..... p 25

I - Appareillage..... p 25

II - Produits..... p 30

III - Mode opératoire..... p 31

TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX : EXPOSE ET ANALYSE

CHAPITRE III - Etude de la décomposition explosive de l'oxyde azoteux et de la réaction explosive entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux..... p 37

I - Explosion de l'oxyde azoteux pur..... p 37

II - Explosion du système hydrogène - oxyde azoteux.... p 39

CHAPITRE IV - Etude de l'émission lumineuse produite au cours de la décomposition de l'oxyde azoteux..... p 43

I - Cinétiques de l'émission..... p 43

1°) En explosion..... p 43

2°) En réaction lente..... p 44

II - Variation de I, τ et $t_{\frac{1}{2}}$ avec la pression initiale et la température..... p 45

1°) En régime explosif..... p 45

2°) Au passage du régime explosif au régime de réaction lente..... p 45

3°) En réaction lente..... p 48

III - Distribution spectrale de l'émission entre 3500 Å et 6500 Å ..... p 48

IV - Analyse des résultats..... p 52

1°) Hypothèses sur la nature de l'émission - Conséquences..... p 52

2°) Application aux résultats expérimentaux.... p 55

V - Discussion..... p 58

1°) Influence de l'accroissement de température pré-explosif du milieu réactionnel sur les variations de I_M et τ_M en fonction de P_o, à température constante..... p 58

2°) Résultat de la simulation d'un mécanisme de réaction en chaîne ramifiée d'une réaction exothermique..... p 60

Conclusion..... p 61

CHAPITRE V - Etudes cinétiques des réactions lentes..... p 63

I - Analyse phénoménologique..... p 63

1°) Décomposition de l'oxyde azoteux..... p 63

2°) Réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux..... p 66

II - Formalisme de la cinétique classique - Décomposition de l'oxyde azoteux..... p 67

1°) Détermination de "l'ordre vrai"..... p 67

2°) Détermination de "l'ordre en fonction du temps"..... p 71

3°) Equation de vitesse intégrée..... p 71

III - Vitesse de réaction au voisinage de l'instant initial..... p 73

IV - Analyse des résultats..... p 77

Conclusion..... p 82

QUATRIEME PARTIE

VERIFICATION QUANTITATIVE DE LA THEORIE THERMIQUE DES EXPLOSIONS

CHAPITRE VI - Théorie thermique des explosions..... p 85

I - Théorie stationnaire des explosions thermiques..... p 86

II - Théorie non stationnaire ..... p 87

III - Conditions critiques d'explosion..... p 88

IV - Mise en équation générale..... p 89

1°) Détermination de l'équation générale de bilan thermique..... p 89

2°) Théorie thermique simplifiée..... p 93

3°) Application à la décomposition explosive de N_2O..... p 93

4°) Effet de la dilution..... p 94

Conclusion..... p 102

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION GENERALE

CHAPITRE VII - Etude comparative des résultats..... p 103

I - Chimiluminescence produite au cours de la décomposition de l'oxyde azoteux..... p 103

II - Réaction pseudo-monomoléculaire..... p 105

1°) Théories des vitesses de réaction dans le domaine des basses pressions..... p 107

2°) Théories des vitesses de réaction dans le domaine des hautes pressions..... p 109

CONCLUSION.....p 111

BIBLIOGRAPHIE.....p 113

I N T R O D U C T I O N

D'une manière générale, la cinétique chimique consiste essentiellement à déterminer l'évolution d'un système chimique. La description de l'évolution du système nécessite la connaissance d'une relation existant entre la vitesse de transformation du système et le temps.

Tant que la vitesse de transformation reste mesurable, dans des conditions bien déterminées, la transformation se produit en régime dit de réaction lente. Parfois, si l'on fait évoluer les conditions précédentes, pour une variation très faible, la vitesse de transformation devient incontrôlable, la transformation se produit alors en régime dit de réaction vive.

Dans les études réalisées en système statique, la réaction vive est plus couramment appelée explosion, l'explosion pouvant dans certains cas se manifester par une émission lumineuse dans le visible : la flamme. D'autres paramètres pourront aussi être fortement perturbés au cours de l'explosion : la température, la pression ; ce seront autant de moyens dont nous disposerons pour caractériser une explosion.

Afin de comprendre l'évolution d'un système chimique, d'un régime de réaction lente à un régime explosif, on doit préciser le mécanisme d'évolution. La connaissance du mécanisme d'évolution d'une réaction implique la détermination des caractéristiques expérimentales puis leur justification à partir d'un modèle qui est généralement, dans ce cas, le mécanisme réactionnel. Phénoménologie et mécanisme réactionnel sont étroitement liés par le fait que, dans une réaction globale dont la phénoménologie est le témoignage, certains processus élémentaires, dont la réaction est le siège, imposeront, plus que d'autres, leur cinétique dans des conditions déterminées .

On peut souhaiter obtenir des lois d'évolution de systèmes chimiques, susceptibles de généralisation. Si ce résultat n'est pas obtenu, ces études présentent cependant un grand intérêt en permettant d'élucider le rôle joué par certains processus élémentaires se produisant dans de telles réactions chimiques.

Nous avons entrepris, dans cet esprit, l'étude de l'évolution des deux systèmes suivants : la décomposition thermique de l'oxyde azoteux pur et la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux.

PREMIERE PARTIE

GENERALITES ET POSITION DU PROBLEME

- CHAPITRE I -

R A P P E L S

--- oOo ---

I - RAPPELS DE CINETIQUE CHIMIQUE

1°) DEFINITIONS

On dit qu'un système chimique évolue lorsque, sous l'influence de quelque paramètre extérieur au système, il quitte une position d'équilibre, l'état initial, pour atteindre, par une transformation quelconque, un nouvel état d'équilibre, l'état final. L'évolution met en jeu une grandeur importante en cinétique, le temps, notion particulièrement délicate à définir (1). Nous le considèrerons comme un système de référence.

La transformation qui se produit en un acte unique, à l'échelle moléculaire, est une réaction élémentaire au sens du formalisme de VAN T'HOFF (2). La molécularité d'une réaction élémentaire est un nombre entier positif (généralement 1, 2 ou 3), essentiellement théorique (à ne pas confondre avec l'ordre d'une réaction qui est un nombre expérimental). Beaucoup de transformations se produisent par la succession et/ou la compétition de plusieurs actes élémentaires ; ce sont les réactions complexes. L'ensemble des étapes élémentaires se produisant constitue le mécanisme réactionnel.

On définit la vitesse de réaction d'une transformation chimique comme la variation du nombre de molécules, ou du degré d'avancement, d'une espèce chimique quelconque - réactif ou produit - au cours du temps.

2°) CINETIQUE CLASSIQUE

a) Définition de la vitesse de réaction

Pour une réaction chimique de stoechiométrie quelconque, on peut définir la vitesse de réaction par unité de volume :

$$v = \frac{1}{V\,\nu_i} \cdot \frac{dN_i}{dt} \qquad i = 1, \ldots, m$$

où N_i = nombre de moles [rapport de la masse à la masse molaire] de la substance i présente dans le système au temps t.

ν_i = coefficients stoechiométriques entiers ou fractionnaires [positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs].

m = nombre de différentes substances chimiques impliquées dans la réaction.

V = volume du réacteur.

Si le volume est constant, l'expression de la vitesse devient :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{(dN_i/V)}{dt}$$

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad \text{entraîne} \quad v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\mathbb{C}_i}{dt}$$

où $\mathbb{C}_i$ est la concentration molaire du composé i (mole.cm^{-3}) ; cette définition est souvent prise comme définition de la vitesse de réaction. Cependant, souvent la condition $\frac{dV}{dt} = 0$ n'est pas vérifiée, on est alors tenu de considérer l'effet volumétrique lié à la réaction.

Dans le cas particulièrement simple d'une réaction en phase gazeuse se produisant en système fermé à volume constant, le mélange gazeux, étant en équilibre thermique et mécanique, est considéré comme idéal ; on peut écrire :

$$P_i \times V = N_i . RT$$

où P_i est la pression partielle du composé i dans le mélange. Ainsi, à température constante, la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = \frac{1}{\nu_i\,RT} \frac{dP_i}{dt}$$

b) Dépendance de la vitesse de réaction vis à vis de la concentration.

Dans la plupart des cas, la vitesse de réaction dépend des concentrations des réactifs, souvent aussi de celles des produits de la réaction, parfois de celles de substances qui n'apparaissent pas dans l'équation stoechiométrique globale. Pour les réactions complexes, la loi de vitesse expérimentale, qui exprime la dépendance de la vitesse de réaction vis à vis des concentrations, est souvent une fonction très compliquée.

Pour les réactions simples, cette dépendance s'exprime par la relation suivante :

$$v = k \prod_{i=1}^{s} C_i^{n_i}$$

Le produit est effectué pour les s substances dont les concentrations affectent la vitesse de réaction. La constante de proportionnalité k est appelée la vitesse spécifique [ou coefficient] ou, plus couramment, constante de vitesse de la réaction.

1 - Ordres de réaction

Les exposants n_i sont appelés ordres partiels de la réaction par rapport aux substances i. La somme de ces exposants $n = \sum_{i=1}^{s} n_i$ est l'ordre global ou total de la réaction. L'ordre, défini de cette façon, exprime seulement comment, expérimentalement, la vitesse de réaction dépend des concentrations. Il peut prendre toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$ et n'est pas nécessairement un nombre entier ; les valeurs négatives de n_i impliquent que la substance i fait diminuer la vitesse de réaction quand sa concentration augmente.

La majorité des réactions chimiques ne suit pas exactement une loi de vitesse du type $v = k \sum_{i=1}^{s} C_i^{n_i}$. Néanmoins, cette équation et celles qui en dérivent peuvent encore être utilisées pour décrire, de manière plus ou moins approchée, leur comportement cinétique obtenu expérimentalement. Dans ces cas, les valeurs de n_i et k ne seront pas vraiment constantes mais seront des fonctions des concentrations. Dans des domaines de concentrations limités, les variations de ces valeurs sont petites. Alors on peut représenter approximativement, aux erreurs d'expériences près, les variations de log v en fonction de log C_i par des droites. Les pentes et ordonnées à l'origine de ces meilleures droites donnent des valeurs approchées des ordres de réaction et de la constante de vitesse dans le domaine de concentration étudié.

Les unités de la constante de vitesse dépendent de l'ordre global de la réaction. Toutefois, si dans le domaine de concentration étudié, l'ordre varie, ce qui est souvent le cas pour les réactions complexes, on voit que aussi bien les unités que la valeur numérique de la constante de vitesse varient avec la concentration. Pour éviter cette variation des unités de la constante de vitesse de réaction, qui n'a alors qu'une signification conventionnelle, on est amené à choisir un ordre de valeur constante (nombre entier le plus proche de la valeur expérimentale) et de calculer ensuite la "constante de vitesse pour l'ordre choisi".

2 - Loi de vitesse

Pour un système fermé, à volume constant, la loi de vitesse s'écrit, d'une manière générale :

$$\frac{1}{\nu_i}\,\frac{dC_i}{dt} = k \prod_{i=1}^{s} C_i^{n_i} \qquad i = 1, \ldots, m$$

On a ainsi plusieurs équations différentielles reliant les concentrations C_i au temps t. Si les paramètres ν_i, n_i et k restent constants, au cours d'une réaction, on peut intégrer ces équations différentielles et obtenir les variations de C_i avec t, à partir de conditions initiales connues.

Envisageons, pour simplifier l'exposé, le cas de la décomposition d'un seul corps. L'équation décrivant ce type de réaction en cinétique formelle peut s'écrire :

$$v = \frac{dc}{dt} = k.c^n \qquad (1)$$

Soit $\xi = \dfrac{C_o - C}{C_o}$ le degré d'avancement de la réaction, la relation (1) devient alors :

$$v = C_o \frac{d\xi}{dt} = k\, C_o^n\, (1 - \xi)^n \qquad (2)$$

Il s'ensuit que :

$$\log v = \log k + n \log C_o + n \log (1 - \xi) \qquad (3)$$

Lorsqu'on fait la détermination graphique de l'ordre n, nous avons deux possibilités :

- A C_o donnée, la représentation de $\log v = f\,[\log (1 - \xi)]$ permet d'obtenir la valeur de n, l'ordre de la réaction déterminé de cette façon est appelé "ordre en fonction du temps".

- A ξ constant (et non pas seulement pour $\xi = 0$) et en considérant une suite de valeurs C_o, la représentation graphique de $\log v = g (\log C_o)$ conduit encore à la détermination de n.

Il est sûr que, si la loi de vitesse de réaction répond bien au formalisme de l'équation (1), il n'est pas possible que ces deux déterminations donnent des valeurs de n différentes. Cependant, si l'expérience conduit à deux ordres différents (3), l'ordre obtenu, en fonction des concentrations initiales, est appelé "ordre vrai". C'est souvent le cas pour des réactions complexes. Le caractère global du mécanisme réactionnel peut changer de telle sorte que la loi de vitesse évolue.

Pour expliciter ce phénomène, BARRET (15) a montré qu'il fallait transformer l'équation (2) en ajoutant en facteur une fonction supplémentaire de ξ : $(1 - \xi)^{n'}$, traduisant une modification progressive des propriétés du milieu en fonction de la composition.

La loi de vitesse s'écrit alors :

$$C_o \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = k\, C_o^n\, (1 - \xi)^n\, (1 - \xi)^{n'}$$

Le raisonnement, réalisé dans ce cas simple, peut être étendu sans difficulté au cas général d'une réaction avec plusieurs constituants.

3 - Réactions complexes

Une réaction complexe comporte une séquence de réactions élémentaires pouvant se produire consécutivement, simultanément ou quelquefois des deux façons. La loi de vitesse d'une telle réaction sera évidemment une fonction compliquée dépendant du processus réactionnel. Au cours d'une séquence d'évènements, des produits intermédiaires, espèces très réactives (atomes, radicaux libres, molécules excitées), sont formés. Les constantes de vitesse de leur destruction étant beaucoup plus grandes que celles de leur formation, leurs concentrations seront très faibles, comparées à celles des espèces stables. La résolution du système d'équations différentielles, écrit pour toutes les substances impliquées dans la réaction, devient très vite inextricable, aussi on appliquera la méthode simplificatrice, proposée par BODENSTEIN (4), de l'état quasi-stationnaire.

- Hypothèse de l'état quasi-stationnaire

L'hypothèse essentielle consiste à poser que les variations des concentrations de tous les intermédiaires très

réactifs sont nulles.

Ceci donne un certain nombre d'équations définissant les concentrations des produits intermédiaires. Le nombre d'équations étant le même que celui de produits intermédiaires, la solution du système donnant les concentrations d'intermédiaires, en fonction des concentrations des réactifs et des produits finaux, est toujours possible. Cette résolution conduit souvent à des équations très compliquées, mais beaucoup plus simples que sans l'approximation de l'état stationnaire.

Soit une espèce intermédiaire I, il est évident qu'au temps zéro de réaction, sa concentration est nulle, il en est de même en fin de réaction. La concentration en I passera nécessairement par un maximum, les calculs de MATSEN et FRANKLIN (5) ont montré que le régime quasi-stationnaire s'établissait très rapidement (moins de 10^{-5} s) dans le cas de la réaction entre l'hydrogène et le brome. Mais, comme cette concentration en I est très faible, relativement aux concentrations des réactifs, on pourra considérer que la variation de la concentration de I à partir du maximum sera pratiquement nulle par rapport aux variations des concentrations de réactifs au cours de la réaction. Toutefois, il est évident que la condition $\frac{d[I]}{dt} = 0$ n'est vérifiée qu'à un seul instant de la réaction, celui pour lequel $[I]$ est maximum.

La validité de l'approximation de l'état quasi stationnaire a été étudiée dans le cas des réactions monomoléculaires. KYU SHIN et GIDDINGS (6) ont montré que des écarts importants pouvaient apparaître lorsque ces réactions devenaient très rapides (soit par accroissement de la température de réaction, soit par intervention de réactions à faible énergie d'activation).

c) Dépendance de la vitesse vis à vis de la température

La variation de la constante de vitesse de réaction avec la température est donnée par l'équation d'Arrhénius, généralement dans un petit domaine de température, pour une réaction élémentaire :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Seules les molécules actives, ayant un certain excès d'énergie moyenne E_a par rapport à un seuil E_o, prendront part à la réaction (14).

Le terme A est appelé le facteur pré-exponentiel ; ce sera le rôle des théories, soit des collisions, soit du complexe activé de le calculer en faisant quelques hypothèses sur le caractère des processus élémentaires afin de rendre compte de la valeur expérimentale obtenue à partir de la variation de log k avec $(\frac{1}{T})$. En ce qui concerne les réactions complexes, il est pratiquement impossible de trouver des lois de vitesse pour lesquelles la variation de log k en fonction de 1/T soit linéaire dans un grand domaine de température.

d) Objet et limites du formalisme de la cinétique classique.

Il semble que le formalisme de la cinétique classique ait eu pour objet principal de rendre compte de résultats expérimentaux, relatifs aux mesures de vitesses de réaction, qui présentaient une apparence cinétique simple dans des domaines de concentration et de température réduits.

On voit cependant bien vite que, dans le cas des réactions complexes, la cinétique formelle n'aurait qu'une extension limitée puisque son application conduit inévitablement à trouver, expérimentalement, des variations pour différents paramètres tels que n_i et k qui auraient dû rester constants.

3°) PHENOMENOLOGIE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES CHIMIQUES

On a montré (1), dans le cadre plus général de systèmes quelconques, que leur évolution pouvait être décrite par une expression :

$$\alpha_P = \psi_P\,(kt)$$

où α_P est le degré d'évolution relatif à une propriété P du système.

α_P est défini de la façon suivante :

$$\alpha_P = \frac{P_o - P_t}{P_o - P_\infty}$$

avec P_o = valeur de P au temps t = 0
P_t = valeur de P au temps t
P_∞ = valeur de P au temps t = ∞

k est la constante d'évolution, t est le temps.

Soit p_i, p_j, ...etc., tous les paramètres pouvant conditionner l'évolution du système, on a alors : $k = \theta\ (p_i, p_j, \ldots)$.

Si, au cours de l'évolution, on a $\frac{dp_i}{dt} = 0$ quel que soit p_i et que, d'autre part, l'état initial et l'état final ne changent pas, dans ces conditions, toutes les courbes d'évolution sont affines par rapport au temps, c'est la règle proposée par PACAULT en 1967 (17).

4°) REACTIONS COMPLEXES ET EXPLOSIONS

Il est bien connu que bon nombre de réactions complexes, exothermiques, dont les réactions en chaîne, conduisent généralement à un régime explosif, dans des conditions bien déterminées. La notion de réaction en chaîne fut introduite pour la première fois par NERNST (7), en vue d'interpréter les rendements quantiques très élevés observés par BODENSTEIN (8) dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique à partir du mélange hydrogène-chlore.

Il est remarquable de noter que, très vite, le même système chimique, qui avait permis à NERNST de parler de réaction en chaîne, donnait lieu, dès 1928, à des études de combustion (9) et à des interprétations dans le cadre de théories des explosions énoncées à la même époque par SEMENOV (10) pour la théorie des chaînes et par FRANCK KAMENETZKI (11) pour la théorie thermique, à partir d'une première théorie simplifiée énoncée par SEMENOV (10).

Avec l'intérêt porté à l'étude des systèmes chimiques explosifs, les deux théories, la théorie thermique d'une part et la théorie des chaînes ramifiées d'autre part, allaient connaître un essor considérable. Pourtant, la nécessité d'utiliser deux théories pour expliquer comment un système chimique évoluant en régime lent pouvait spontanément se transformer et évoluer en régime explosif n'était pas entièrement satisfaisante. Aussi, de nombreuses tentatives sont actuellement en cours pour réaliser une théorie unique de l'évolution des systèmes chimiques explosifs (12, 13).

CONCLUSION

L'étude de l'évolution de certains systèmes chimiques, les réactions complexes en particulier, dans des domaines de température et de concentration très étendus, met souvent en échec l'utilisation du formalisme de la cinétique classique. La détermination des lois de vitesse de réaction s'avère alors très délicate. La phénoménologie pourra être

d'une grande utilité pour l'expérimentateur, afin de s'assurer que toutes les variables influençant l'évolution sont maîtrisées. Mais il semble que la connaissance de l'évolution implique aussi l'analyse du mécanisme réactionnel. Dans une telle analyse, le dénombrement des étapes se produisant au cours de la séquence importe moins que la caractérisation des réactions élémentaires prépondérantes.

Les théories des explosions utilisent des relations dans lesquelles des données du régime de réaction lente sont introduites. Tout en étant souvent semi-empiriques, du fait que bon nombre de paramètres du système en évolution ne sont pas maîtrisés, ces théories semblent cependant pouvoir apporter des informations supplémentaires sur le mécanisme réactionnel.

II - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA DECOMPOSITION DE L'OXYDE AZOTEUX ET LA REACTION ENTRE L'HYDROGENE ET L'OXYDE AZOTEUX.

La réaction d'oxydation de l'hydrogène par l'oxyde azoteux présente un mécanisme complexe rappelant celui de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. La présence de l'oxyde azoteux comme comburant apporte une complexité supplémentaire. Alors que de nombreux travaux ont été consacrés à la réaction hydrogène-oxygène, relativement peu d'études se rapportent à la réaction hydrogène-oxyde azoteux. Par contre, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la décomposition thermique de l'oxyde azoteux. La principale raison de ce grand intérêt est que cette réaction est un exemple de décomposition pseudomonomoléculaire d'une molécule simple.

1°) METHODES ET TECHNIQUES

Le développement des recherches a été essentiellement lié à l'évolution des techniques. La majorité des travaux antérieurs à 1960 a été réalisée en régime statique, par la méthode dite du pyromètre, qui remonte à MALLARD et LE CHATELIER (18). Cette méthode permet une bonne définition des paramètres conditionnant la réaction et, par ailleurs, une étude de la décomposition d'un réactif pur. Cependant, on ne peut pas exclure l'éventualité de l'existence de réactions hétérogènes sur les parois, ou d'effets thermiques importants, pouvant rendre difficile l'interprétation des résultats obtenus. Le domaine de température envisagé, dans ce cas, ne dépasse pas 1200°K environ.

Toutes les études réalisées depuis 1960, l'ont été par la méthode des tubes de choc. Cette méthode est assez délicate à mettre en oeuvre, mais intéressante car elle permet de porter le milieu réactionnel, en un temps très bref, à une température et à une pression, choisies et constantes. Son principal inconvénient est la grande imprécision de l'évaluation de la température de réaction (19). Les domaines de température et de pression peuvent être facilement étendus jusqu'à 3000°K environ et plusieurs centaines d'atmosphères. Des techniques d'analyse très sensibles, mesures d'absorption U.V., d'émission I.R. ou de spectrométrie de masse, sont alors employées pour suivre les variations de concentration des réactifs, concentrations qui peuvent être très faibles (20), 0,1 à 0,01 % de N_2O dans de l'argon par exemple.

Les très faibles concentrations de réactifs employées et la brièveté des temps de réaction (de l'ordre de quelques centaines de µs) permettent de négliger les réactions hétérogènes et les effets thermiques se produisant au cours des réactions. Notons cependant que, certains auteurs (21, 22), ayant utilisé cette méthode, montrent les nombreuses restrictions que l'on doit lui apporter.

2°) ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

a) Oxyde azoteux

L'ensemble des résultats expérimentaux relatifs à la cinétique de décomposition de N_2O en montre le caractère "pseudo-monomoléculaire". On définit une grandeur $k_{exp.}$ par la relation :

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k_{exp.}\,[N_2O]$$

1 - Variation de $k_{exp.}$ avec la pression initiale de N_2O et la température.

Parmi toutes les études effectuées, nous signalerons seulement celles qui nous paraissent les plus significatives.

JOHNSTON (23) a montré, dans une discussion d'un ensemble de résultats obtenus par différents auteurs, en régime statique, à une même température de réaction 888°K, que la variation de $\log k_{exp.}$ en fonction de $\log [N_2O]_o$ ne devait pas être linéaire à des concentrations suffisamment élevées comme le laissaient supposer certains résultats expérimentaux (34). Par contre, il montre, comme indiqué sur la figure I-1, que la variation de $\log k_{exp.}$ avec $\log [N_2O]_o$

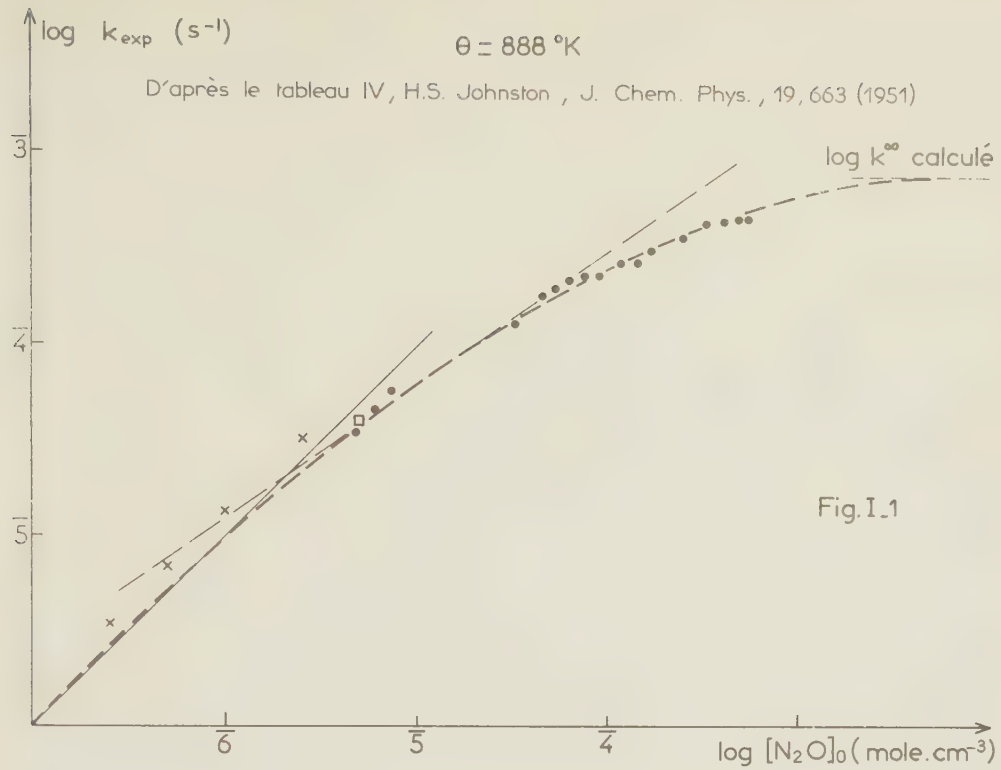


Fig.I_1

est linéaire jusqu'à des concentrations initiales de N_2O de 10^{-6} mole. cm^{-3} environ. De 10^{-6} à 10^{-4} mole.cm^{-3}, d'après les travaux de HUNTER (25), apparaît la transition entre les domaines de basse et de haute pression. Au-dessus de 10^{-4} mole.cm^{-3}, $k_{exp.}$ deviendrait indépendant de $[N_2O]_o$, ce qui correspondrait au domaine de réaction "monomoléculaire" proprement dit.

En définitive :

$$k_{exp} = \frac{A(T)\ [N_2O]_o}{1 + A'(T)\ [N_2O]_o}$$

A basse pression $k_{exp.} \rightarrow k^o = A(T).[N_2O]_o$; à pression élevée $k_{exp.} \rightarrow k^{\infty} = A(T)/A'(T)$ qui ne dépend donc pas de $[N_2O]_o$.

L'ensemble des résultats expérimentaux permit à JOHNSTON de montrer qu'entre 840 et 1052°K :

$$A(T) = 10^{15,7} \exp\left(-\frac{59200}{RT}\right) cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$$

On a constaté, par la méthode des tubes de choc, que cette loi se vérifiait encore entre 1500 et 2500°K (26, 27)

avec des concentrations totales de mélanges argon-oxyde azoteux, de l'ordre de 10^{-6} mole.cm^{-3}. Vu l'efficacité moindre des collisions de N_2O avec l'argon (28), la constante de vitesse est environ 1/10 de celle trouvée avec N_2O pur.

Soit, d'après (26) :

$$k^\circ = [A_r] \times 10^{14,7} \exp\left(-\frac{58000}{RT}\right) s^{-1}$$

D'après les mêmes auteurs, la limite haute pression de la décomposition monomoléculaire serait obtenue pour 300 atm. ($[A_r] \simeq 2.10^{-3}$ mole.cm^{-3}).

Alors : $$k^\infty = 10^{11,1} \exp\left(-\frac{59500}{RT}\right) s^{-1}$$

Nous avons seulement résumé les travaux nous paraissant les plus cohérents compte tenu des prévisions théoriques (74, 75, 76). En effet, de nombreux autres travaux réalisés par la méthode des tubes de choc montrent que, suivant les techniques d'analyse utilisées, on obtient différentes valeurs de l'énergie d'activation : $\sim$ 60 kcal.mole^{-1} (26), $\sim$ 50 kcal.mole^{-1} (27) (décroissant avec la pression) et inférieures à 50 kcal.mole^{-1} (46, 48, 7, 45, 47).

C'est pourquoi, dans un récent rapport de BELFORD et STREHLOV (29), sur l'utilisation de la technique des tubes de choc en cinétique chimique, on peut lire : "seulement de nouveaux travaux résoudront le désaccord qui existe au sujet de l'énergie d'activation de la décomposition de l'oxyde azoteux".

Pour rendre compte des résultats, on utilise couramment le modèle de décomposition pseudo-monomoléculaire basé sur le processus proposé par LINDEMAN (30) qui dérive de la théorie des collisions.

On écrit d'une manière générale :

$$\left.\begin{array}{l} M + N_2O \xrightarrow{k_a} M + N_2O^* \\ M + N_2O^* \xrightarrow{k_{-a}} M + N_2O \\ N_2O^* \xrightarrow{k_d} N_2 + O \end{array}\right\} \quad (\underline{1})$$

où k_a = constante d'activation par collisions

k_{-a} = constante de désactivation par collisions

k_d = constante de transformation monomoléculaire

M = N_2O ou toute autre molécule susceptible d'activer N_2O

N_2O^* = molécule de N_2O active, possédant un excès d'énergie

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, appliquée à la molécule de N_2O active (N_2O^*) donne :

$$- \frac{d\,[N_2O^*]}{dt} = k_a\,[N_2O]\,[M] - k_{-a}\,[N_2O^*]\,[M] - k_d\,[N_2O^*] = 0$$

$$[N_2O^*] = \frac{k_a\,[N_2O]\,[M]}{k_d + k_{-a}\,[M]}$$

Seules les molécules N_2O^* se décomposent, on écrit donc :

$$- \frac{d\,[N_2O]}{dt} = k_d\,[N_2O^*] = \frac{k_d . k_a\,[N_2O]\,[M]}{k_d + k_{-a}\,[M]}$$

puisque :
$$k_{exp.} = - \frac{1}{[N_2O]} \frac{d\,[N_2O]}{dt}$$

$$k_{exp.} = \frac{k_d \cdot k_a\,[M]}{k_d + k_{-a}\,[M]}$$

Lorsque l'on travaille avec N_2O pur, au temps t = 0 de réaction, on a $[M] = [N_2O]_o$; au cours de la réaction, on admet que $[M] \simeq$ constante.

- Si $[M]$ est assez faible :

$$k_{-a}\,[M] \ll k_d$$

alors : $k_{exp.} = k_a\,[M] = k^o$

- Si $[M]$ est assez forte :

$$k_{-a}\,[M] \gg k_d$$

d'où : $k_{exp.} = \frac{k_d \cdot k_a}{k_{-a}} = k^\infty$

Nous avons ainsi caractérisé les domaines de basse pression où la vitesse de la réaction pseudo-monomoléculaire est déterminée par la vitesse de l'étape d'activation qui est la plus lente et de haute pression où la transformation monomoléculaire est le processus régulateur.

2 - Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition) (31).

L'hypothèse de base est que les produits initiaux de réaction sont toujours en équilibre thermodynamique avec les complexes activés. L'état de transition est alors traité comme une entité thermodynamique et l'on tient compte des propriétés de cet état dans le calcul de la vitesse de réaction. Ces propriétés pourront être obtenues à partir des surfaces d'énergie potentielle calculées.

Soit, par exemple, la réaction de décomposition :

$$A + A \rightleftarrows A + X^{\ddagger} \rightarrow \text{produits}$$

état de transition $X^{\ddagger}$
(ou complexe activé)

La constante de vitesse est :

$$k = \kappa . (\frac{kT}{h}) . K^{\ddagger}$$

où :
$$K^{\ddagger} = \frac{[X^{\ddagger}]\ [A]}{[A]\ [A]} = \frac{F^{\ddagger}}{F_A} \times \exp.(-E_o/RT)$$

F = les sommes d'état correspondant au complexe activé ou au produit initial de réaction.

E_o = la différence d'énergie par mole entre les niveaux les plus bas du complexe activé et du produit initial.

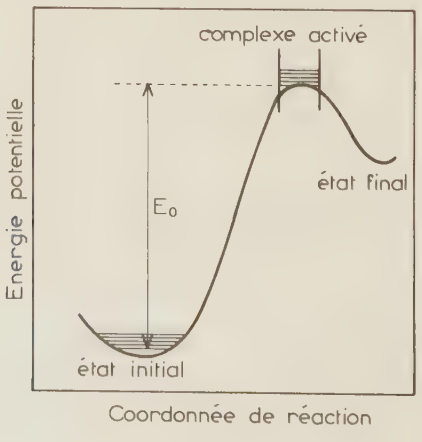


Fig.I-2

$\frac{kT}{h}$ (k étant la constante de BOLTZMANN et h la constante de PLANCK) a la dimension d'une fréquence, sa valeur est d'environ 6.10^{12} s^{-1} à 300°K. κ est le coefficient de transmission.

GIDDINGS (32) a montré l'analogie des bases de cette théorie tirée du modèle du complexe activé et de celles tirées du modèle des collisions. L'application de cette théorie présente encore de grosses difficultés, le problème étant la construction de surfaces d'énergie potentielle correctes d'une part et le calcul précis des coefficients de transmission en mécanique quantique d'autre part.

3 - Théorie des collisions

Toutes les théories tirées de ce modèle (33, 34, 35, 36, 37) ont eu comme principal objectif de caractériser le mécanisme d'activation de N_2O conduisant à la décomposition de la molécule. L'ensemble des théories a montré que, suivant le domaine de pression dans lequel on se trouve, l'énergie d'activation type Arrhénius n'a pas la même valeur. Dans le domaine des basses pressions, on aurait (33) (34) (36).

$$E_a = E_o - B \times RT$$

Le coefficient B s'annulerait dans le domaine des hautes pressions où l'on obtiendrait alors la valeur réelle de l'énergie d'activation de la réaction monomoléculaire.

Si l'on admet la possibilité d'une telle variation de E_a, les différentes théories arrivant à une même définition du coefficient B, on ne voit pas comment peut s'expliquer la très grande dispersion des énergies d'activation expérimentales obtenues.

b) Hydrogène-oxyde azoteux

Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de cette réaction. Les seuls résultats de la réaction, à des températures comprises entre 800 et 900°K, datent de 1933. MELVILLE (38) envisageait déjà un mécanisme complexe.

Récemment, l'étude de ce système a été reprise avec la méthode des tubes de choc. HENRICI et BAUER (39) ont mis en évidence, au cours des cinétiques de réaction, l'importance de l'étape suivante $O + N_2O \rightarrow 2\ NO$ dont ils ont pu atteindre, par les calculs, une évaluation de la variation de la constante de vitesse avec la température,

de même que pour l'étape :

$$H + N_2O \rightarrow N_2 + OH$$

D'autre part, SOLOUKHIN et VAN TIGGELEN (40) ont utilisé la chimiluminescence de OH se produisant au cours de l'explosion de mélanges d'hydrogène et d'oxyde azoteux, en tube de choc, pour apporter des précisions sur le mécanisme. Ils confirment ainsi le mécanisme réactionnel déjà proposé pour rendre compte de résultats obtenus au cours d'une étude de propagation de flamme dans le même système (41).

3°) MECANISMES REACTIONNELS

a) Décomposition de l'oxyde azoteux

Le schéma réactionnel le plus couramment admis actuellement fait intervenir les réactions suivantes :

$$N_2O + M \xrightarrow{k_1} N_2 + O + M \qquad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l} O + N_2O \xrightarrow{k_2'} 2NO \\ O + N_2O \xrightarrow{k_2''} N_2 + O_2 \end{array}\right\} (2)$$

$$\left.\begin{array}{l} O + NO + M \xrightarrow{k_3'} NO_2 + M \\ O + NO \xrightarrow{k_3''} NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu \end{array}\right\} (3)$$

$$O + NO_2 \xrightarrow{k_4} NO + O_2 \qquad (4)$$

$$\left.\begin{array}{l} O + O + M \xrightarrow{k_5} O_2 + M \\ O \longrightarrow \text{paroi} \end{array}\right\} (5)$$

$$NO + N_2O \xrightarrow{k_6} N_2 + NO_2 \qquad (6)$$

$$NO_2 + N_2O \xrightarrow{k_7} N_2 + O_2 + NO \qquad (7)$$

La plupart des auteurs s'accorde à penser que les réactions (1) et (2) sont les plus importantes et conditionnent la loi de vitesse obtenue à différentes températures.

b) Réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux

Les plus récents travaux relatifs à cette réaction (39, 40) proposent un mécanisme en chaîne dont les principales phases seraient celles d'initiation, de propagation et de terminaison.

Etapes d'initiation

$$N_2O + M \xrightarrow{k_1} N_2 + O + M \qquad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l} O + N_2O \xrightarrow{k_{2'}} 2\ NO \\ O + N_2O \xrightarrow{k_{2''}} N_2 + O_2 \end{array}\right\} \quad (2)$$

$$O + H_2 \xrightarrow{k_i} OH + H \qquad (i)$$

Etapes de propagation

$$OH + H_2 \xrightarrow{k_p} H_2O + H \qquad (p)$$

$$H + N_2O \xrightarrow{k_{p'}} N_2 + OH \qquad (p')$$

Etapes de terminaison de chaîne

$$\left.\begin{array}{l} H + H + M \xrightarrow{k_{t'}} H_2 + M \\ H + OH + M \xrightarrow{k_{t''}} H_2O + M \end{array}\right\} \quad (t)$$

Il est bon de signaler que, d'après HENRICI et BAUER (39), ce mécanisme ne serait pas suffisant pour rendre compte des résultats obtenus à basses températures.

4°) ROLE DE L'OXYDE NITRIQUE NO

Les deux mécanismes réactionnels que nous venons de décrire font apparaître le rôle que peut jouer l'étape (2) au cours des réactions

envisagées.

a) Décomposition de l'oxyde azoteux

Dès 1926, BRINER, MEINER et ROTHEN (42) donnent quelques résultats quantitatifs sur le NO formé au cours de la décomposition de N_2O. Mais ces résultats, obtenus en régime dynamique, ne permettent pas d'atteindre des informations sur sa vitesse de formation.

Aussi, par la suite, plusieurs auteurs (24, 43, 44) s'efforcèrent de réaliser, en régime statique, des mesures précises, surtout durant les premiers stades de la réaction. Les résultats (44) montrent que des quantités relativement importantes de NO se forment au début de la décomposition et que, ensuite, ce même NO inhiberait sa propre formation.

Aux hautes températures obtenues en tubes de choc (29, 45), ces auteurs ont pu vérifier qu'à de fortes dilutions de N_2O dans Ar (0,01 %) la constante de vitesse apparente de réaction devient la moitié de celle obtenue à de plus fortes concentrations (0,1 %), ceci à 1500°K environ. On peut montrer que ceci tend à prouver que la réaction (2) consomme une seconde molécule de N_2O dès qu'un atome d'oxygène est formé par la réaction (1).

En première approximation, les réactions (2') et (2'') semblent avoir des vitesses égales quelle que soit la température (38, 46, 47, 48).

b) Dans la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux

Seuls HENRICI et BAUER (38) ont mis en évidence l'importance de la réaction (2) et principalement de la formation de NO lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux. Ces auteurs trouvent un rapport des constantes $k_2''/k_2' = 1 \pm 0,3$ entre 1700 et 2500°K. Cependant, vu la dispersion de leurs résultats relatifs aux quantités de NO produites au cours de la réaction, ils ne peuvent, aux basses températures, expliquer le désaccord entre les faibles concentrations de NO calculées et les quantités mesurées.

5°) EXPLOSION

Très peu de travaux se rapportent à la décomposition thermique explosive de N_2O et à la réaction explosive du système hydrogène-oxyde azoteux, en régime statique.

a) Oxyde azoteux

ZELDOVICH et JACOVLEV (49), les premiers, ont vérifié la théorie thermique des explosions de FRANK KAMENETZKI (50). A noter que l'accord relativement bon entre la théorie et l'expérience reposait sur très peu de résultats et que les informations utilisées, sur la réaction de décomposition thermique lente, étaient très limitées.

Dans notre laboratoire, J. BONNEFOIS (51), lors d'une étude des phénomènes de transfert de chaleur se produisant au cours de la décomposition explosive de l'oxyde azoteux en présence de gaz inertes, d'une part, et G. DORTHE (52), lors d'une étude de la chimiluminescence liée à cette même décomposition, d'autre part, ont démontré son caractère thermique et vérifié la théorie thermique des explosions.

b) Système hydrogène-oxyde azoteux

FENIMORE et KELSO (53) étudièrent, les premiers, systématiquement l'explosion de ce système, qui avait déjà été recherchée en vain par MELVILLE (60), en régime statique.

A la suite des travaux de M. DESTRIAU (54), on pouvait s'étonner de l'existence du lobe, signalé par les auteurs précédents (53), entre 700 et 800°C, dans les courbes représentatives des pressions limites d'explosion en fonction de la température, pour des compositions voisines du mélange stoechiométrique. Ces différents auteurs étaient cependant d'accord sur le fait que NO inhibait d'une façon importante la réaction explosive entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux.

Par ailleurs, des études importantes ont été réalisées au sujet des vitesses de propagation de flamme dans des mélanges binaires (40) ou des mélanges ternaires (55), où l'effet de NO est envisagé.

6°) CONCLUSIONS

Il ressort, de ce bref rappel bibliographique, de nombreux travaux réalisés autant sur la décomposition thermique de l'oxyde azoteux que sur la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux, qu'une étude approfondie de ces deux réactions peut être envisagée avec intérêt, et ceci à un double point de vue.

a) Point de vue expérimental

Comme plusieurs auteurs, nous sommes amenés à réexaminer certains résultats obtenus par la méthode des tubes de choc, soit à cause des difficultés de mise en oeuvre de la méthode (22), soit du fait des causes d'erreur introduites par l'utilisation de techniques d'analyse insuffisamment adaptées (21), pour le moment, à ce genre de recherches.

On peut espérer que des travaux en régime statique donneront des résultats aussi, sinon plus, significatifs. Surtout que, dans ces conditions, nous sommes actuellement en mesure d'utiliser avantageusement des techniques d'analyse très au point, comme la chromatographie en phase gazeuse, ou des techniques spectrophotométriques pour suivre les émissions de certaines espèces instables.

b) Point de vue théorique

1 - Décomposition thermique de l'oxyde azoteux

Malgré la très grande quantité de travaux consacrés à cette décomposition pseudo-monomoléculaire, la vérification des différentes théories n'est pas encore satisfaisante.

SHIN et GIDDINGS (6) ont montré l'influence de réactions secondaires rapides sur la validité de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, à hautes températures, ce qui est effectivement le cas aux températures réalisées en tubesde choc.

Aussi, grâce à une nouvelle étude, à basse température et relativement faibles concentrations, on peut espérer obtenir des renseignements importants :

- Sur la valeur de l'énergie d'activation E_a
- Sur le passage de la vitesse de réaction de décomposition par un maximum avec le temps.
- Sur la nature de la luminescence liée à la décomposition thermique.
- Sur le mécanisme conduisant à l'explosion.

2 - Réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux

Le comportement particulier de l'explosion du système hydrogène-oxyde azoteux, signalé par FENIMORE et KELSO (53),

n'ayant pas donné lieu à des explications satisfaisantes, on peut penser qu'une étude systématique de l'évolution de ce système doit nous aider à mieux comprendre le mécanisme complexe de cette réaction.

--- oOo ---

DEUXIEME PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE

- CHAPITRE II -

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

--- oOo ---

I - APPAREILLAGE

Pour réaliser cette étude sur la réaction lente hydrogène-oxyde azoteux d'une part, sur la décomposition thermique de l'oxyde azoteux d'autre part et sur les domaines d'explosion correspondant aux

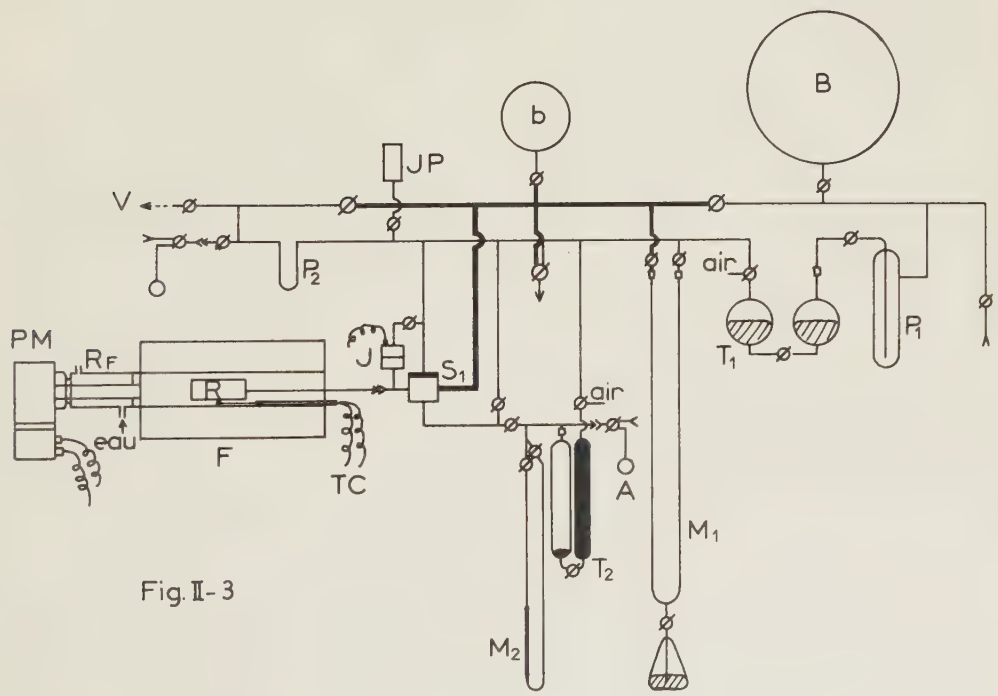


Fig. II-3

réactions signalées, nous avons utilisé une méthode statique. L'appareillage utilisé, dont le schéma de principe est représenté sur la figure II-3, est en verre pyrex et comprend principalement :

1°) LE REACTEUR (R)

Nous avons utilisé plusieurs réacteurs de dimensions différentes. Les cinétiques de réactions lentes ont été faites dans des réacteurs ayant un volume d'environ 130 cm^3, dont la nature et les dimensions sont les suivantes : cylindre en silice fondue transparente de 100 mm de long et 40 mm de diamètre intérieur, une extrémité présente une face plane qui permet l'observation des explosions ; à l'autre extrémité est soudée une canalisation cylindrique de 2 mm de diamètre intérieur (afin de diminuer au maximum les sources de volumes morts importants), l'ensemble fait 500 mm de long (type R_1).

Les diagrammes d'explosion pression-température-concentration ont été établis, soit dans des réacteurs du même type, soit dans des réacteurs de 25 cm^3 de volume, de même nature, aux dimensions suivantes : cylindre de 80 mm de long, 22 mm de diamètre intérieur, canalisation d'introduction des gaz ayant un diamètre intérieur de 4 mm (ce qui entraîne naturellement un volume mort relativement important), l'ensemble faisant 400 mm de long (type R_2).

2°) LE FOUR (F)

Le chauffage du réacteur est réalisé par un four HERAEUS (type ROK S/10, 220 V) ; une extrémité est fermée par une plaque d'amiante présentant deux orifices pour le passage de la canalisation du réacteur et de la gaine du thermocouple (T.C.). L'autre extrémité est reliée au support du photomultiplicateur (P.M.) par un réfrigérant à eau (R_F) qui évite, au maximum, tout chauffage des filtres interférentiels utilisés et du photomultiplicateur sous tension.

La stabilisation de la température est obtenue par la régulation de la tension du secteur au moyen d'un réguvolt MCB. La puissance désirée est obtenue grâce à un altermostat RHEOTOR ADB. La température est ainsi régulée à $\pm$ 0,5 °C.

La mesure de la température se fait avec un thermocouple (T.C.) en Pt.Pt Rhodié à 10 %, isolé dans une gaine en alumine, sauf la soudure chaude qui se trouve située entre la paroi intérieure du

four et la paroi extérieure du réacteur et à la moitié du corps du réacteur.

Nous avons vérifié que, dans les domaines de température considérés, sur 5 cm de longueur de part et d'autre du point où est placée la soudure chaude, il existe une différence de température de un degré environ.

La lecture de la température se fait à partir d'un pyropotentiomètre MECI (type ESPM) grâce à des tables de conversion entre différences de potentiel et températures suivant la nature du thermocouple. Nous admettons une erreur de $\pm$ 1°C sur la température mesurée.

3°) UN SYSTEME DE VIDE (V)

Il comprend une pompe à palettes pour le vide primaire et en série une pompe à diffusion de mercure pour le vide secondaire. Cet ensemble nous permet d'obtenir couramment une pression de 10^{-4} torr dans notre appareil, pression qui est contrôlée par une jauge de type PIRANI (J.P.). L'utilisation complémentaire de pièges à azote liquide, dans nos circuits de vide, permet d'obtenir, en régime dynamique, des vides de l'ordre de 5.10^{-5} torr.

4°) UNE INSTALLATION DE STOCKAGE DES MELANGES GAZEUX (B et b)

Elle est formée de deux sortes de récipients, deux ballons de 6 litres pour le stockage principal, des ballons de 1 litre employés comme réserves secondaires et destinés à être mis en communication avec le réacteur.

5°) DEUX POMPES TOPLER (T_1 et T_2)

Elles permettent de faire varier la pression des mélanges gazeux dans différents volumes.

Ces pressions sont mesurées avec des manomètres en U à mercure (M_1 et M_2) à $\pm$ 0,5 torr.

6°) DES AMPOULES DE PRELEVEMENT DES GAZ REAGISSANTS (A)

7°) UN SYSTEME D'INTRODUCTION ET DE PRELEVEMENT DES GAZ (S_1)

Suivant le domaine de vitesse de réaction dans lequel on se trouve pour étudier la cinétique de telle ou telle réaction, il est

évident que, pour des questions de reproductibilité des mesures, mais surtout aussi de définition du temps zéro de la réaction, nous sommes amenés à avoir le maximum de précision dans les opérations d'introduction des mélanges gazeux et de prélèvement des gaz réagissants. L'utilisation d'un robinet à vide peut se concevoir pour étudier des réactions très lentes, en effet, la durée de l'ouverture étant variable entre 1 et 3 secondes, l'erreur relative, réalisée sur la détermination du temps de réaction, est d'autant plus faible que la réaction est plus lente. Par contre, l'étude de réactions explosives, présentant de brèves périodes d'induction, apparaît très difficile sinon impossible dans ces conditions, l'explosion se produisant généralement avant que le robinet soit fermé.

Aussi, nous avons été amenés à réaliser un système de deux vannes électromagnétiques avec une commande électronique afin d'améliorer sensiblement la précision de l'introduction et du prélèvement quand la vitesse de réaction devient grande.

Le couplage des deux vannes électromagnétiques est représenté sur la figure II-4. Les vannes utilisées sont des vannes EDWARDS (Solenoïd valves 1/2 inch, modèle SV_4, type D 2120). Montées en position horizontale, leur durée d'ouverture totale minimum, indiquée par le constructeur, est de 230 ms, la durée de fermeture étant de 120 ms.

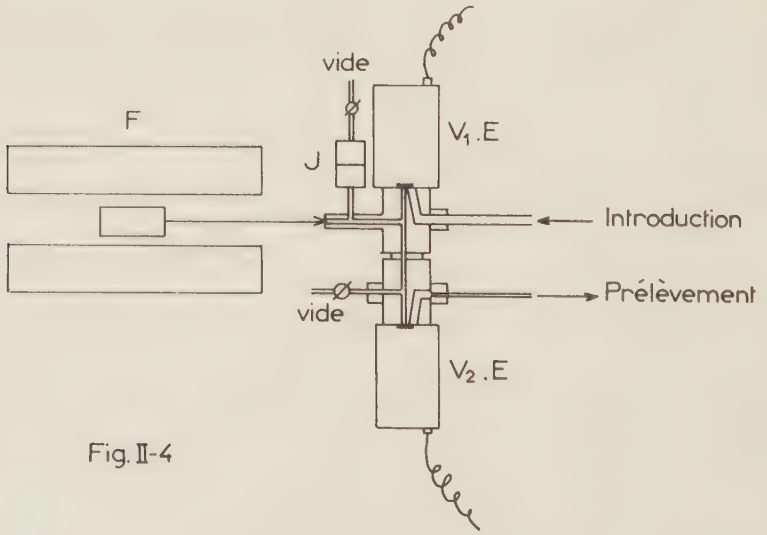


Fig. II-4

Nous avons ainsi, théoriquement, ramené le temps mort maximum sur la mesure du temps de réaction à environ 350 ms.

Le système de commande électronique des vannes électromagnétiques nous permet les opérations suivantes :

- réglage variable des durées d'ouverture de chaque vanne.
- réglage du retard avec lequel on fait s'ouvrir V_2E après V_1E.
- ouverture ou/et fermeture automatique ou manuelle de V_2E.
- production de signaux pouvant déclencher le balayage d'un oscillographe. Soit à partir du zéro d'ouverture de V_1E, soit avec un certain retard fixé par rapport à celui-ci.

8°) INSTRUMENTS DE MESURE

L'analyse des gaz, qui nous a permis de suivre la variation de concentration de différents composés avec le temps dans la décomposition de l'oxyde nitreux ou dans la réaction lente hydrogène-oxyde nitreux, a été faite à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse, AEROGRAPH 90 P4, à détecteur à catharomètre, sur colonnes Porapak Q, tamis moléculaire 13 X ou 5 A, les gaz vecteurs utilisés étant, soit l'hélium, soit l'azote.

L'enregistrement des chromatogrammes se fait sur enregistreur HONEYWELL, les quantités des composés analysés sont obtenues, soit en mesurant la hauteur des pics (pics fins), soit en mesurant l'aire des pics obtenue directement à l'aide d'un intégrateur mécanique DISC, couplé à l'enregistreur.

Les variations de pression sont suivies avec un manomètre différentiel (SCHLUMBERGER ACB, H 5043 - 0 à 400 mb), le signal provenant du manomètre J est ensuite transmis à un enregistreur SEFRAM Graphispot GRVAC après avoir été démodulé par une alimentation reliée à J (Schlumberger, D 0500, 1000 H_z).

L'enregistrement des variations d'intensité lumineuse captées par un photomultiplicateur (RCA 931 A et 53 UVP, ou 1P21) se fait, soit sur un enregistreur VARIAN G 14, pour les phénomènes relativement lents, soit, pour les phénomènes rapides, sur un oscilloscope cathodique à mémoire TEKIRONIX, type 549, où la trace du spot peut être photographiée grâce à l'adaptation d'une caméra Polaroid. Les différentes longueurs d'onde sont délimitées, soit par des filtres interférentiels à faible

bande passante, soit par un monochromateur ou, quelquefois, par les deux à la fois, l'émission lumineuse étant alors dirigée simultanément dans deux directions diamétralement opposées, à l'aide d'un prisme droit: figure II-5.

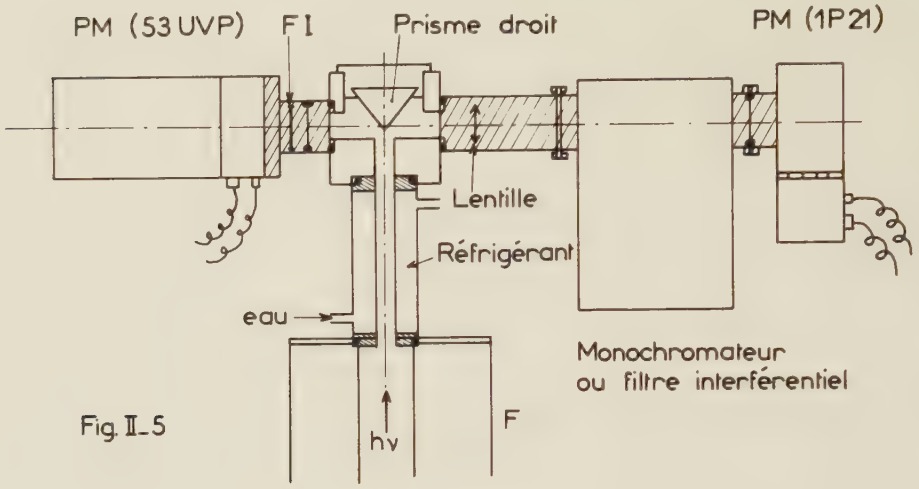


Fig. II-5

II - PRODUITS

Les différents produits utilisés sont fournis par l'Air Liquide ; l'hydrogène N 55, le deutérium N 55 comme réactifs. L'hélium U et l'azote U, comme gaz vecteurs pour chromatographie, sont utilisés sans purification.

Par ailleurs, l'oxyde azoteux est un produit médical liquéfié sous pression, mais contenant principalement, comme impureté, de l'azote. De ce fait, avant utilisation, il est toujours purifié par condensation dans un piège refroidi par de l'azote liquide. Les gaz non condensables sont éliminés par pompage jusqu'à une pression résiduelle de 10^{-4} torr. Par réchauffement, nous obtenons l'oxyde azoteux pur, nous avons amélioré le degré de pureté en répétant plusieurs fois cette opération.

III - MODE OPERATOIRE

1°) GENERALITES

Notre travail a été effectué en régime statique, dans les conditions opératoires générales suivantes :

Les gaz réactionnels sont introduits, à l'aide d'une vanne électromagnétique, par détente, dans un réacteur (vase clos de volume constant) préalablement vidé et maintenu à une température fixe connue.

Les cinétiques de réaction lente sont suivies par la variation, soit de la pression totale existant dans le réacteur, soit de la concentration des réactifs et des produits de réaction, au cours du temps.

Les réactions explosives sont caractérisées par l'émission lumineuse qui les accompagne généralement et que l'on peut mettre en évidence visuellement ou à l'aide de détecteurs appropriés.

On peut aussi envisager d'étudier les réactions lentes grâce à des émissions détectables, dues à des réactions élémentaires chimiluminescentes se produisant au cours de réactions complexes.

Nous allons voir, en détail, les précautions expérimentales que nous avons prises pour effectuer les différentes mesures et exploiter les résultats relatifs aux réactions lentes et aux réactions explosives envisagées.

2°) REACTIONS LENTES

a) Variation de pression totale

Nous avons utilisé l'expression suivante :

$$\frac{dP}{dt} = a(q - 1)\, k\, P^n \left[\frac{q(P_o/P)^{1/a} - 1}{q - 1}\right]^n$$

proposée par P.J. ROBINSON (16), expriment la variation de la pression totale régnant dans l'enceinte réactionnelle en tenant compte de la stoechiométrie de la réaction et de l'importance des volumes morts.

Dans l'équation, on a :

P : pression totale mesurée du mélange réactionnel

t : le temps

$a = (1 + \frac{V_f}{V_c} \cdot \frac{T_o}{T_a})^{-1}$: le coefficient de volume mort

V_f : le volume froid ou volume mort

V_c : le volume du réacteur chaud à la température de la réaction T_o

T_a : la température ambiante.

$q = (\frac{P_f}{P_o})^{1/a}$ est, d'après ROBINSON (16), le rapport du nombre de molécules produites pour une molécule décomposée

P_f : la pression totale en fin de réaction

P_o : la pression initiale du réactif.

k : la constante de vitesse de la réaction

n : l'ordre global de la réaction.

Nous avons été amenés à déterminer avec précision les volumes, soit de l'enceinte chaude réactionnelle V_c, soit de la partie froide ou "volume mort" V_f.

Pour effectuer les mesures de variation de pression totale au cours de la décomposition thermique de l'oxyde azoteux pur, nous avions :

$V_f = (7 \pm 0,5)\ cm^3$ volume froid (volume mort)

$V_c = (127 \pm 0,5)\ cm^3$ volume chaud

L'incertitude sur la mesure de la pression est très faible, sauf toutefois pour la détermination précise de la pression totale en fin de réaction du fait qu'il est toujours délicat d'apprécier à quel moment la réaction est terminée, et ceci d'autant plus que le volume mort est plus important.

b) Variation de la concentration

1 - Principe de la mesure

Les concentrations des réactifs et des produits de réaction sont obtenues par l'analyse chromatographique de prises d'essais effectuées au bout de temps de réaction fixés. Au bout d'un temps t de réaction, par détente dans une ampoule de volume connu, préalablement vidée, on prélève, sous une pression mesurée, un échantillon des produits qui va être analysé.

On considère généralement que la trempe réalisée de cette manière est suffisante pour que l'on puisse admettre que la composition du mélange analysé est la même que celle qui existait dans le réacteur à l'instant t où l'on fait le prélèvement.

2 - Composition d'un échantillon

La pression totale du mélange gazeux à analyser étant connue, il est relativement aisé de déterminer les concentrations des différents composants du mélange.

En effet, pour un composé donné, la surface du pic de chromatogramme lui correspondant est proportionnelle à sa concentration, aussi, à partir d'étalonnages préalables, on peut déterminer les différents facteurs de proportionnalité. Ainsi, à titre d'exemple, nous donnons quelques résultats de ces étalonnages sur des analyses de corps purs tels que N_2O, N_2 ou O_2 d'une part, de mélanges binaires N_2 - O_2 et ternaires N_2O - N_2 - O_2 d'autre part.

- Conditions d'analyse

Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes :

gaz vecteur : hélium ou azote (débit 30 cm^3/mn)
courant du filament : 200 mA
sensibilité de l'appareil : 1/16

Il y a deux colonnes en série :

- l'une de Porapak Q (5 pieds, 1/4 pouce), température 60°C
- l'autre est un tamis moléculaire 13 X (14 pieds, 1/4 pouce) ; température ambiante.

Injecteur et détecteur : maintenus à la température ambiante.

Nous montrons, dans la figure II-6, un chromatogramme relatif à l'analyse d'un mélange ternaire N_2 - O_2 - N_2O. Dans les conditions signalées ci-dessus, les durées comprises entre le moment de l'injection et le moment où chaque constituant sort de la colonne, sont des temps de rétention ou temps d'élution caractéristiques de chaque constituant.

COLONNE PORAPAK Q					COLONNE TAMIS MOLECULAIRE 13 X				
P torr	S_{N_2O}	$S_{(N_2-O_2)}$	% N_2O	% (N_2-O_2)	S_{N_2}	S_{O_2}	$S_{N_2}+S_{O_2}$	% N_2	% O_2
102	1980	735	73	27	590	150	740	79,7	20,3
102	1985	750	72,6	27,4	590	155	745	79,2	20,8
102,5	2030	750	73	27	600	160	760	79	21
102	2020	740	73,2	26,8	595	160	755	79	21
102	2005	750	72,8	27,2	600	160	760	79	21
102	2010	745	73	27	600	155	755	79,4	20,6
102	2020	760	72,6	27,4	600	160	760	79	21
102	2000	750	72,7	27,3	595	150	745	79,8	20,2
111	2225	835	72,7	27,3					
105	2090	790	72,5	27,4	625	165	790	79,1	20,9
100	1995	740	73	27	595	155	750	79,4	20,6
94	1890	725	72,4	27,6	570	145	715	79,7	20,3

- TABLEAU II-1 -

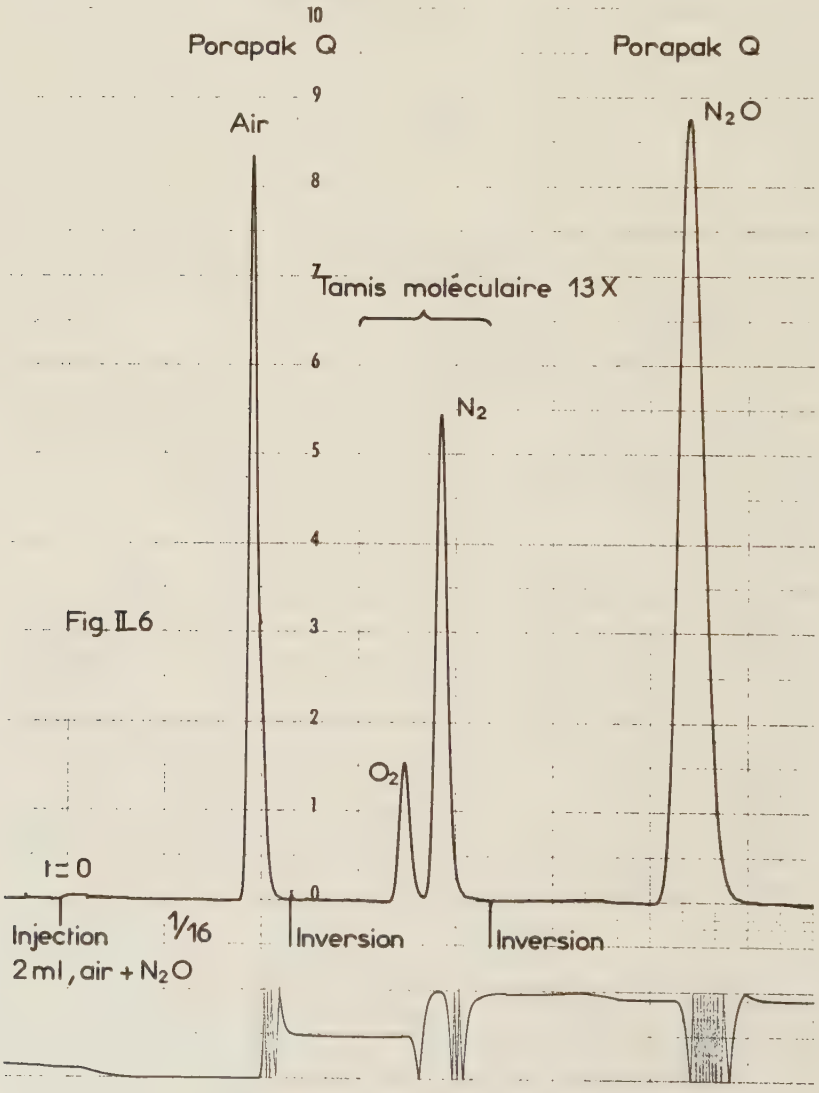


Fig. II.6

- Mesure des temps de rétention

$N_2 - O_2$ élué sur colonne Porapak Q ~ 3 min. 15 s

O_2 élué sur tamis moléculaire 13 X ~ 5 min.

N_2 élué sur tamis moléculaire 13 X ~ 6 min. 15 s

N_2O élué sur colonne Porapak Q ~10 min.

- Reproductibilité des analyses

Les résultats d'une série d'analyses, effectuées sur des échantillons d'un mélange ternaire étalon, $N_2 - O_2 - N_2O$ sont rapportés dans le tableau II-1.

P : pression en torr du mélange dans l'ampoule

$S_{(O_2 + N_2)}$: Aire du pic de $N_2 - O_2$ élué sur la colonne Porapak Q (unités arbitraires)

S_{N_2O} : Aire du pic de N_2O élué sur la colonne Porapak Q

S_{O_2} et S_{N_2} : Aires des pics de O_2 et N_2 élués sur la colonne tamis moléculaire 13 X.

En supposant que tous les constituants du mélange aient été élués des différentes colonnes.

On aura, pour la colonne Porapak Q, par exemple :

$$\% \text{ de } N_2O = \left[S_{N_2O} \; / \; \left[S_{(O_2 + N_2)} + S_{N_2O} \right] \right] \times 100$$

A partir de la colonne des % de N_2O, dans le tableau II-1, nous pouvons exprimer la précision de nos mesures.

La moyenne est : $\% \; N_2O = 72,8$

L'écart moyen à la moyenne est : $\Delta \% \; N_2O = 0,2$

Ce qui donne une précision et une reproductibilité de l'ordre de $\pm$ 0,5 % par constituant dans les plus mauvais cas.

Dans la mesure où tous les composants du mélange à analyser sont effectivement élués, on peut atteindre sans ambiguïté la composition du mélange quelles que soient les conditions d'analyse.

Par contre, si l'on veut suivre la variation de concentration d'un composant, il faut s'assurer que les conditions d'analyse ne varient pas au cours du temps, ce qui peut être assez facilement vérifié par les analyses d'un mélange étalon reproduites régulièrement. On pourrait aussi utiliser avec succès la méthode de l'étalon interne. Il nous semble cependant que l'amélioration de la précision des mesures par cette méthode ne justifie pas sa mise en oeuvre, vu la simplicité de la méthode précédemment énoncée.

3°) REACTIONS EXPLOSIVES

a) Détermination des limites d'explosion

Pour qu'un mélange gazeux inflammable explose spontanément, il faut qu'il soit porté à une température bien déterminée (à une pression totale donnée) en dessous de laquelle la vitesse de réaction reste mesurable ; cette température est appelée température d'auto-inflammation.

A température donnée, on définit, de même, une pression limite d'auto-inflammation qui est fonction de la température, de la nature du mélange inflammable et de son mode de confinement.

Pratiquement, l'auto-inflammation ou explosion se traduit par une flamme, émission plus ou moins intense, observée visuellement ou à l'aide de photomultiplicateurs. Nous déterminons la limite d'explosion en mesurant la pression pour laquelle on observe une diminution brutale de l'émission. Il faut noter que la détermination des limites d'explosion, visuellement ou par détecteurs, donne les mêmes résultats.

b) Mesure des périodes d'induction

L'utilisation des détecteurs est précieuse afin de préciser la nature des espèces émettrices et aussi la durée, entre l'introduction du mélange inflammable et le moment de l'inflammation, appelé délai d'auto-inflammation ou période d'induction.

Dans l'étude de réactions rapides et de délais courts, la méthode du pyromètre présente généralement le désavantage suivant : le temps requis pour l'introduction totale du mélange et pour atteindre l'équilibre de pression et de température n'est pas négligeable et souvent difficile à estimer. Dans ces conditions, il convient de considérer les résultats obtenus avec beaucoup de précautions.

TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX : EXPOSE ET ANALYSE

- CHAPITRE III -

ETUDE
DE LA DECOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'OXYDE AZOTEUX
ET DE LA REACTION EXPLOSIVE ENTRE L'HYDROGENE ET L'OXYDE AZOTEUX

- Détermination des domaines d'explosion -

--- oOo ---

I - EXPLOSION DE L'OXYDE AZOTEUX PUR

Nous rapportons ici les résultats obtenus pour la variation de la pression limite d'explosion P_L avec la température, lors de l'utilisation de réacteurs en silice cylindriques, de différents diamètres : R_2 ($\phi_{int.}$ = 20 mm), R_1 ($\phi_{int.}$ = 40 mm).

R_1	θ	896	925	942	959	992			
	P_L	396	291	252	219	174			
R_2	θ, °C	906	932	939	955	977	985	995	1034
	P_L, torr	650	542	508	456	395	360	336	265
*R_3	θ	827	922	1012					
	P_L	590	330	170					

* Données de ZELDOVICH et YAKOVLEV (49) R_3(ϕ = 25 mm)

- TABLEAU III-2 -

Nous avons porté ces résultats sur la figure III-7, lorsque $P > P_L$, nous nous trouvons dans le domaine d'explosion thermique de l'oxyde azoteux, lorsque $P < P_L$, on se trouve dans le domaine de réaction lente.

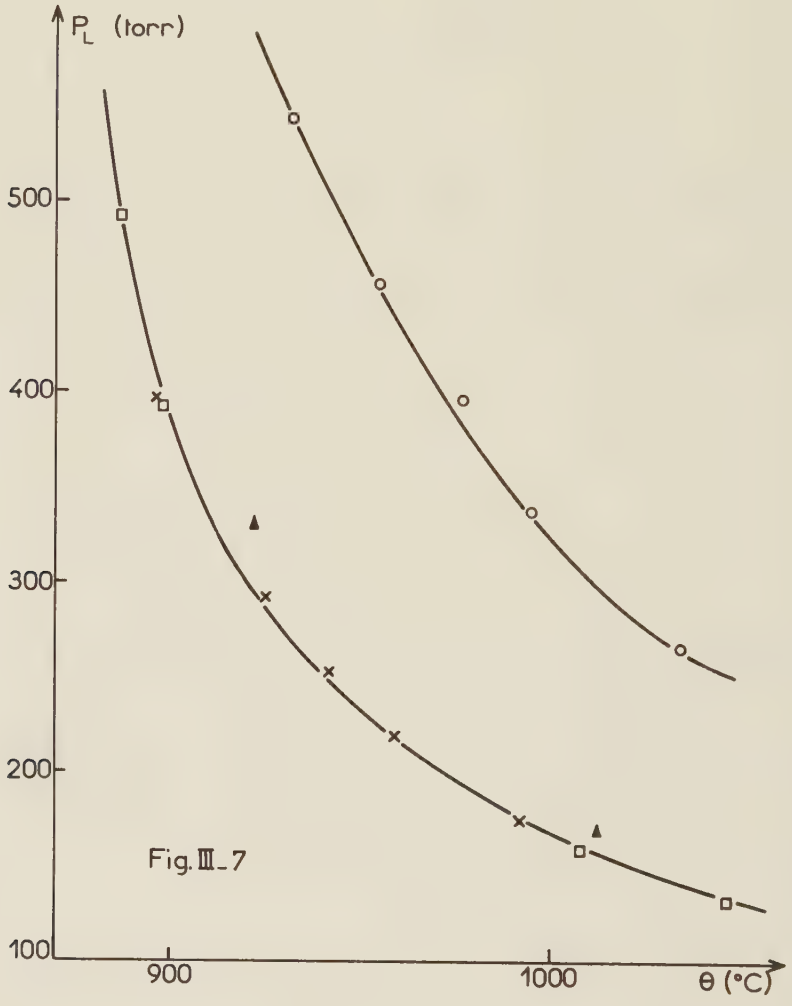


Fig. III-7

II - EXPLOSION DU SYSTEME HYDROGENE-OXYDE AZOTEUX

Si on représente la composition des mélanges par le nombre $X = \frac{[H_2]_o}{[N_2O]_o}$, on convient de dire qu'un mélange est riche soit lorsque X est grand, soit lorsque l'on est en présence d'un excès de combustible. Inversement, un mélange sera dit pauvre lorsque l'on sera en présence d'un excès de comburant.

La totalité des résultats, rapportés dans les tableaux III-3 et III-4 suivants, ont été obtenus en utilisant un réacteur R_2.

Composition mélange et réacteur	θ(°C) et P_L(torr)												
10 H_2 + N_2O	θ	748	762	773	836								
R_2	P_L	342	292	250	122								
3 H_2 + N_2O	θ	722	727	741	781	790	796	816					
R_2	P_L	298	279	210	116	109	102	81					
2 H_2 + N_2O	θ	715	724	743	753	755	770	819	845	882			
R_2	P_L	235	201	150	134	126	99	55	46	37			
H_2 + N_2O	θ	769	843	885									
R_2	P_L	74	31	28									
H_2 + 2 N_2O	θ	770	795										
R_2	P_L	32	25										
H_2 + 3 N_2O	θ	709	742	775	790	810	828						
R_2	P_L	51	37	29	29	28	26						
H_2 + 7 N_2O	θ	656	666	683	702	728	762	794	812	862	899	923	939
R_2	P_L	257	204	147	103	71	52	43	41	49	78	120	135
H_2 + 8,5 N_2O	θ	665	702	767	788	809	830	853	869				
R_2	P_L	225	118	55	52	62	75	83	101				

- TABLEAU III-3 -

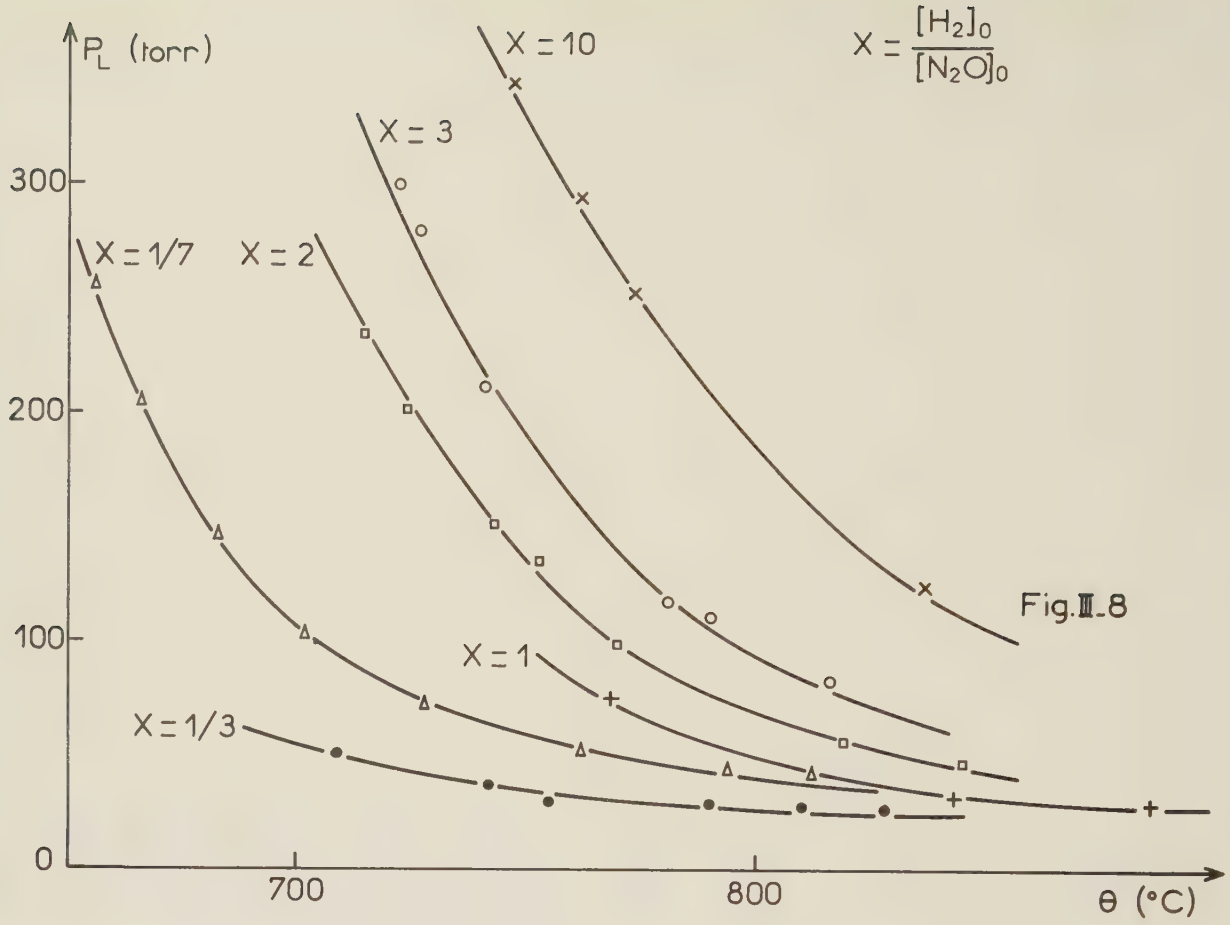

P_L (torr)
$X = \frac{[H_2]_0}{[N_2O]_0}$
X = 10
X = 3
X = 2
X = 1/7
X = 1
X = 1/3
300
200
100
0
700
800
θ (°C)

Fig.Ⅲ-8

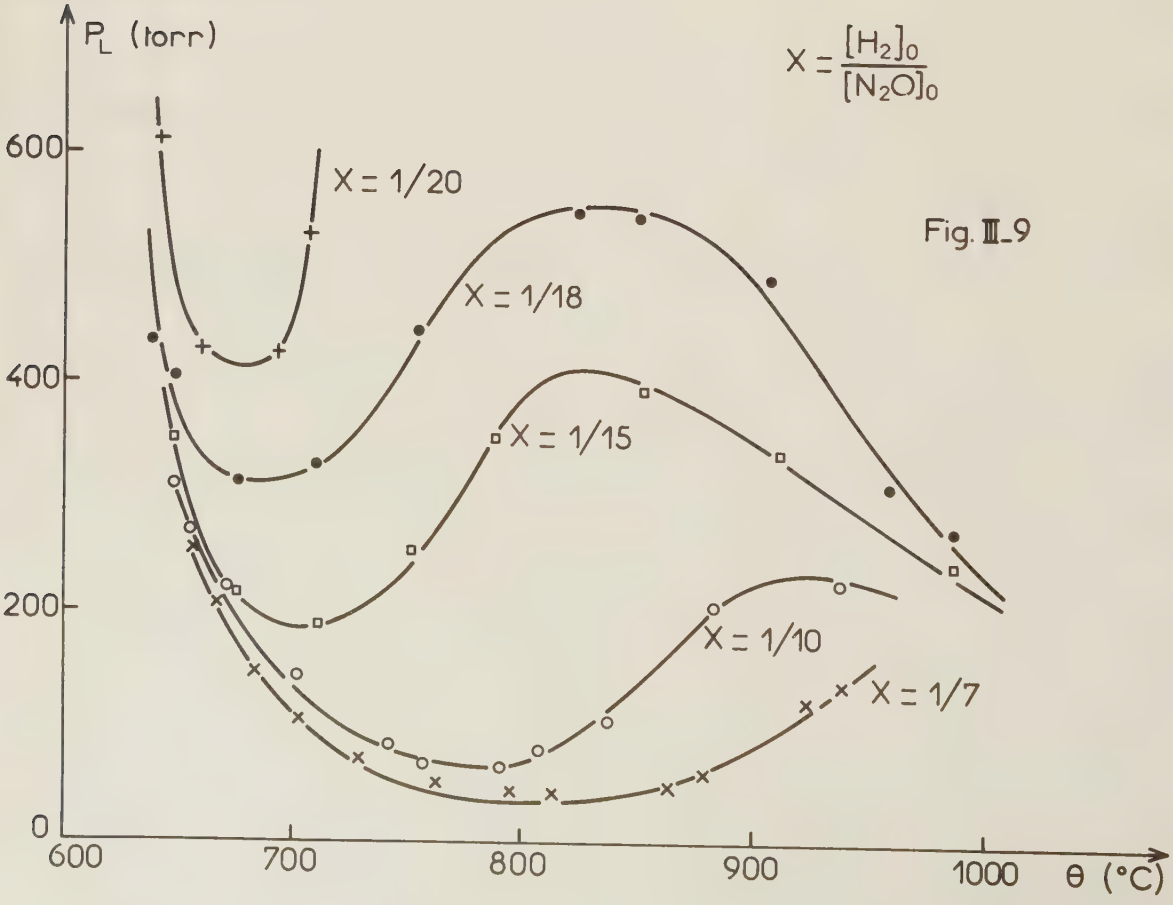

P_L (torr)
$X = \frac{[H_2]_0}{[N_2O]_0}$
X = 1/20
X = 1/18
X = 1/15
X = 1/10
X = 1/7
600
400
200
0
600
700
800
900
1000
θ (°C)

Fig. Ⅲ-9

Composition mélange et réacteur	θ(°C) et P_L(torr)											
H_2 + 10 N_2O	θ	648	654	672	702	741	757	790	807	838	883	938
R_2	P_L	312	269	220	145	82	68	63	79	106	205	223
H_2 + 15 N_2O	θ	648	676	711	752	788	852	912	987			
R_2	P_L	351	214	188	253	350	390	337	240			
H_2 + 15 N_2O	θ	636	649	656	676	696	721					
R_1	P_L	217	145	133	111,5	107	111,5					
H_2 + 18 N_2O	θ	639	648	676	710	754	824	850	907	946	959	987
R_2	P_L	438	405	312	328	442	548	542	390	305	310	266
H_2 + 20 N_2O	θ	660	693	641	706	897	935	969	1010			
R_2	P_L	427	425	608	530	528	406	312	235			
H_2 + 20 N_2O	θ	645	656	666	672	889	928					
R_1	P_L	211	147,5	217	300	405	320					

- TABLEAU III-4 -

La représentation graphique des variations de P_L avec θ met en évidence deux types de domaines d'explosion pour le système hydrogène-oxyde azoteux.

Sur la figure III-8, pour des mélanges riches, ou voisins du mélange stoechiométrique, nous sommes en présence de domaines du même type que pour l'explosion thermique de N_2O, c'est-à-dire que P_L diminue régulièrement lorsque θ augmente. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence, pour ces mélanges et dans le domaine de température étudié, soit de 700°C à 850°C environ, le lobe signalé par FENIMORE et KELSO (48). Très peu de mesures ont été faites pour les mélanges voisins du mélange stoechiométrique. En effet, dans ce cas, l'explosion peut s'accompagner d'une onde de choc.

Sur la figure III-9, nous avons porté les variations de P_L en fonction de θ, pour des mélanges de plus en plus pauvres. Nous retrouvons, pour ces mélanges, le lobe précédemment signalé (48) ; celui-ci tend à disparaître lorsque X devient très petit, par contre, il subsiste toujours la partie de courbe $P_L = f(\theta)$, à des températures supérieures

à 900°C environ. Cette partie de courbe tend à se confondre alors avec la courbe des pressions limites d'explosion de l'oxyde azoteux pur.

--- oOo ---

- CHAPITRE IV -

ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE PRODUITE AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE L'OXYDE AZOTEUX

--- oOo ---

I - CINETIQUES DE L'EMISSION

1°) EN EXPLOSION

L'allure de la variation de l'intensité I (en unités arbitraires) de l'émission produite par l'explosion, soit de l'oxyde azoteux pur, soit de mélanges hydrogène-oxyde azoteux, en fonction du temps est indiquée sur la figure IV-10.

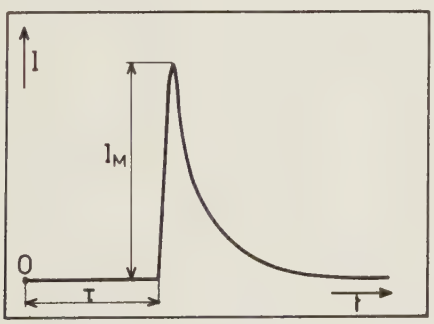


Fig. IV_10

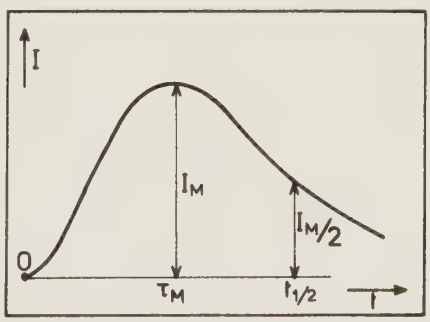


Fig. IV_11

P_o (torr)	523	506	492	464	451	439	435	433	432	430	428	426,5	425	422	421,5
$10^{-3} \times I_M$ (u.a.)	23,3	21,3	18,3	14,2	12,1	9,95	9	8,8	8,36	7,6	7,5	7,35	6,77	6,58	6,4
τ (ms)	530	560	580	670	690	730	755	750	755	780	785	800	820	840	840
P_o (torr)	417	416,5	415	413	411	409	408,5	407,5	406,5	405	403,5	402	400	398	397
$10^{-3} \times I_M$ (u.a.)	6	5,65	5,27	5,35	5	4,8	4,7	4,6	4,5	3,96	3,87	3,5	3,2	2,46	0,775
τ (ms)	860	870	890	900	910	900	900	910	910	930	960	1000	1030	1020	1380

- TABLEAU IV-5 -

On peut définir, sur la figure IV-10, deux grandeurs : τ la période d'induction et I_M l'intensité maximum de l'émission, dont nous étudierons le comportement lorsque la pression initiale et la température de réaction varient dans le domaine d'explosion.

2°) EN REACTION LENTE

L'allure de l'émission produite est alors différente, sa cinétique est représentée sur la figure IV-11.

L'intensité (en unités arbitraires) passe par un maximum I_M au bout d'un temps τ_M de réaction. Nous avons jugé intéressant de noter aussi le temps $t_{1/2}$ au bout duquel l'intensité atteint la valeur $I_M/2$, après le passage par le maximum.

De la même façon qu'en explosion nous étudierons le comportement de ces différents paramètres lorsque la pression initiale et la température varient.

II - VARIATION DE I, τ ET $t_{1/2}$ AVEC LA PRESSION INITIALE ET LA TEMPERATURE.

L'émission, que nous avons étudiée, a été mise en évidence à l'aide d'un filtre interférentiel, à faible bande passante ($\Delta\lambda$ = 170 Å), centré sur 4500 Å.

1°) EN REGIME EXPLOSIF

Les résultats obtenus pour les variations de I_M et τ avec P_o, à la température constante θ = 896°C sont portés dans le tableau IV-5 ; ces mêmes variations sont représentées sur la figure IV-12.

La variation de I_M avec P_o est sensiblement linéaire. Lorsque P_o diminue, il arrive que, pour une très faible variation ΔP de P_o, I_M diminue beaucoup : nous atteignons alors la pression limite d'explosion. Pour la même variation ΔP de P_o, on remarque un accroissement important de la période d'induction τ.

2°) AU PASSAGE DU REGIME EXPLOSIF AU REGIME DE REACTION LENTE

Les variations de I_M, de τ_M et $t_{\frac{1}{2}}$ avec P_o obtenues, sont consignées dans le tableau IV-6. La figure IV-13 représente les variations de I_M et τ_M avec P_o.

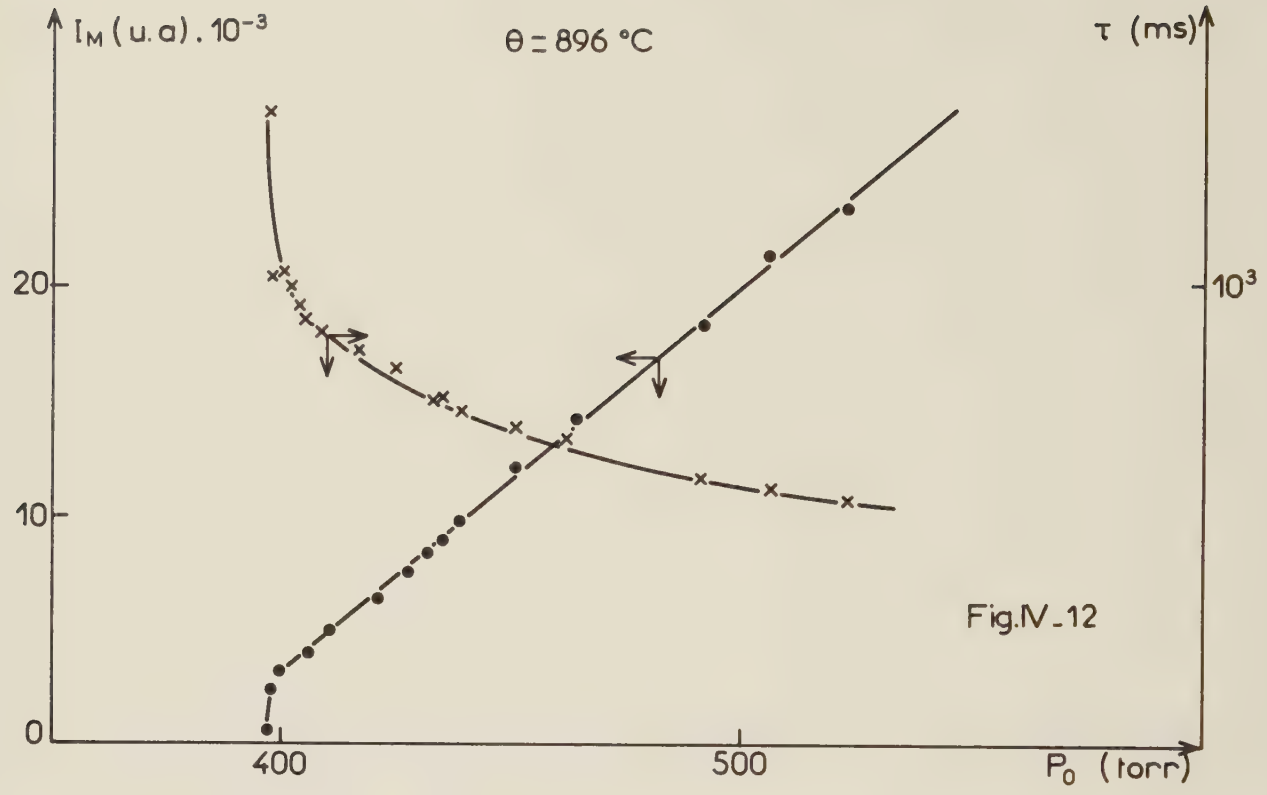


Fig.IV_12

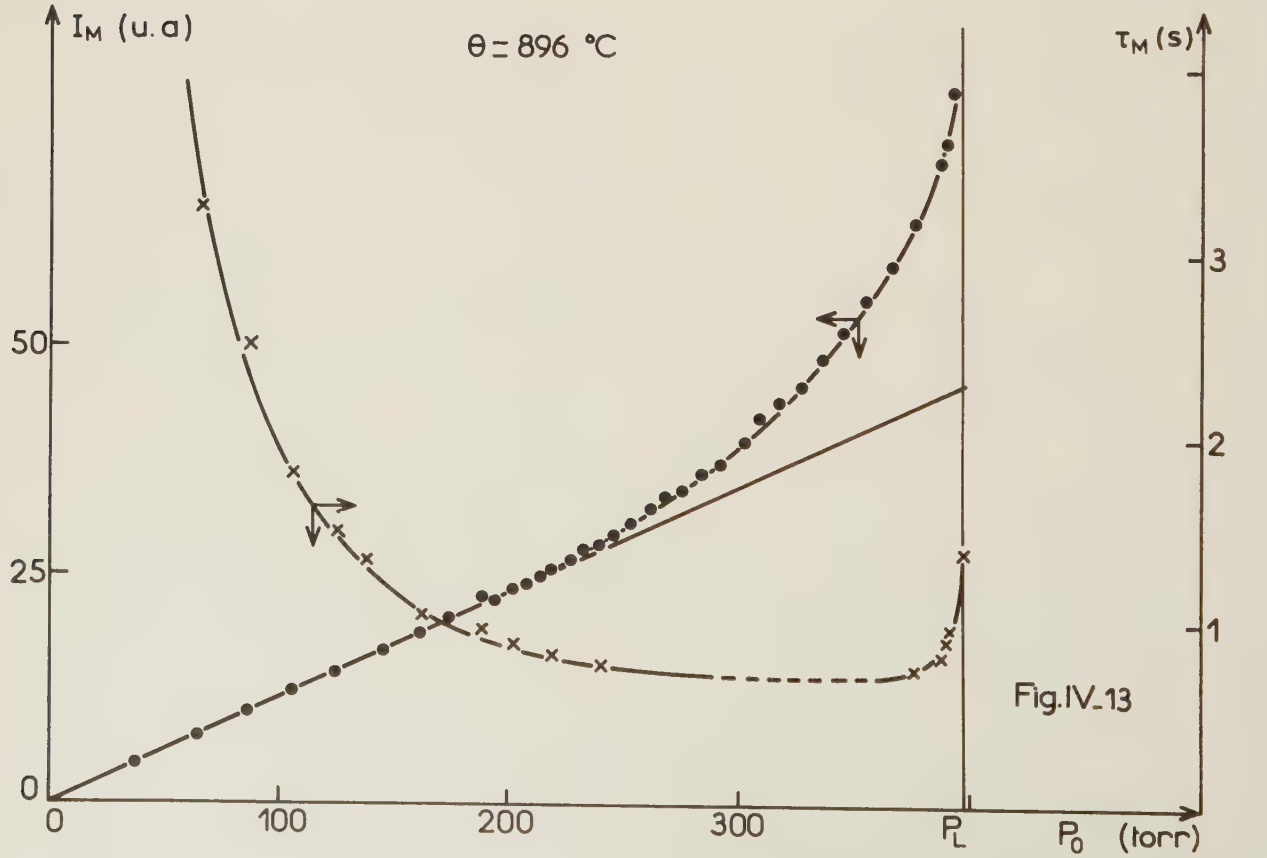


Fig.IV_13

P_o (torr)	I_M (u.a.)	τ_M (s)	$t_{1/2}$ (s)	P_o (torr)	I_M (u.a.)	τ_M (s)	$t_{1/2}$ (s)
39	4,55	5,15	22,9	261	32,4	0,74	4
65	7,4	3,25	15,1	268	33,6	"	4
87	10	2,5	11,6	276	34,2	"	3,84
105,5	12,2	1,8	9,9	284	36	"	3,7
125	14,4	1,48	8,35	292	37,2	"	3,62
146	16,8	1,33	7,5	301	39,6	"	3,4
162	18,7	1,03	7,4	309	42,2	"	3,25
174	20,2	0,96	6,2	318	43,8	"	3,18
183	21,3	0,96	5,84	327	45,5	"	2,95
189	22,8	0,96	5,70	336	48,5	"	2,8
194	22,4	0,89	5,6	345	51,5	"	2,73
202	23,4	0,89	5,3	355	55	"	2,5
208	24	0,81	5,17	366	58,7	"	2,36
214	24,8	0,81	5,02	376	63,5	0,74	2,21
219	25,6	0,81	4,8	387	70	0,81	2
227	26,6	0,74	4,62	390	72	0,89	1,92
233	27,8	0,74	4,5	392	77,5	0,96	1,84
240	28,4	0,74	4,27	397	775	1,38	
246	29,5	0,74	4,13				
253,5	30,8	"	4				

- TABLEAU IV-6 -

Le rapprochement des deux figures IV-12 et IV-13 met en évidence une décroissance brutale de I_M au passage de la pression limite d'explosion. Nous montrons, de plus, un comportement particulier de la variation de τ avec P_o au passage par la pression limite P_L. L'allure de l'évolution de l'émission produite, lorsque la pression P_o varie, est représentée sur la figure IV-14 où $P_{o(3)} < P_{o(2)} < P_{o(1)}$.

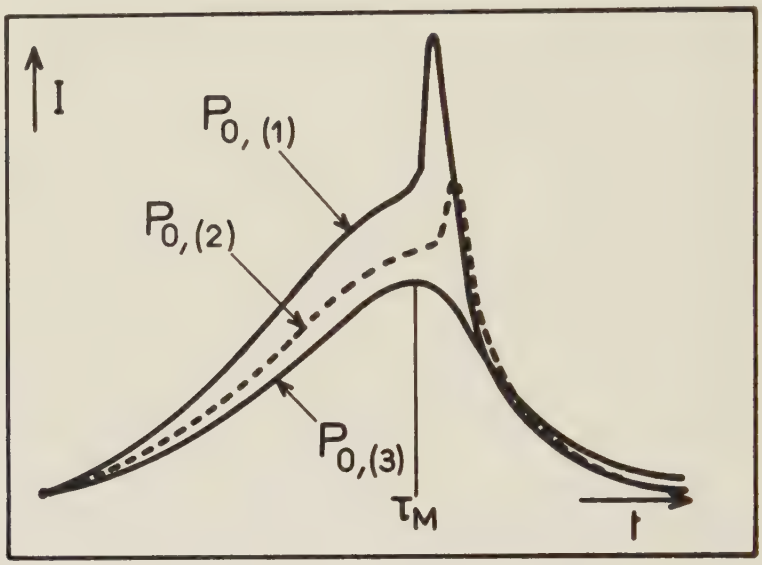


Fig.IV_14

A basses pressions, soit dans un domaine assez éloigné de la pression limite d'explosion, la variation de I_M redevient linéaire avec P_o, au voisinage de P_L, nous enregistrons une "sur émission", laquelle est probablement due à l'accroissement de température produit durant la période pré-explosive.

3°) EN REACTION LENTE

Nous venons de voir qu'à de relativement basses pressions, soit dans un domaine assez éloigné du régime explosif, la variation de I_M avec P_o est linéaire.

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures, à différentes températures de réaction, celles-ci sont portées dans le tableau IV-7.

III - DISTRIBUTION SPECTRALE DE L'ENERGIE EMISE AU COURS DE LA DECOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'OXYDE AZOTEUX

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un monochromateur HUET M 25 (fentes fixes 50/100ème mm). Le détecteur utilisé est un photomul-

tiplicateur (RCA, 1 P 21) dont la courbe de réponse spectrale est parfaitement connue, ce dernier a été utilisé avec succès de 3600 Å à 6500 Å.

T_o = 1051°K		T_o = 1113°K		T_o = 1171°K	
P_o (torr)	$I_M \times 10^2$	P_o (torr)	$I_M \times 10^1$	P_o (torr)	I_M
13,5	7,5	9	2,62	3,5	0,45
18,5	11,5	18	5,45	7,5	0,81
31	19,7	31	9,4	10	1,2
44,5	28,8	44	13,1	14	1,6
56	35,6	51	15,4	17,5	2,15
72,5	46,8	62	19,1	21,5	2,6
92,5	60	69,5	21	27	3,4
108,5	71	77,5	24	34,5	4,25
125	81,5	84	25,9	41	5,7
149	97,5	91,5	28,2	46,5	5,75
171	112,5	98,5	30	51	6,3
185	121,5	105	31,8	56,5	7
200,5	133	110	33,3	69,5	8,8
214	139	114	34,4	93	12
220,5	144,3	119	37,2	109	14
228	149,5	124	38,5	133	18
236	157,5	134,5	41,6	139,5	17,65
244	163	146	45,5	155	20
252	167	159	49		
259	176,5	181	55,5		
268	178	200,5	61,5		
282	193,5	218	66,8		
291	197	246	75		

- TABLEAU IV-7 -

λ (Å)	I_M (u.a.)
3600	0,02
3800	0,09
4000	0,16
4100	0,23
4200	0,29
4300	0,34
4400	0,43
4500	0,53
4600	0,61
4650	0,66
4700	0,665
4730	0,715
4780	0,775
4800	0,77
4830	0,825
4880	0,865
4930	0,95
4980	1,055
5000	1,03
5025	1,1
5080	1,08
5100	1,145
5160	1,255
5220	1,32
5260	1,36
5280	1,4
5325	1,395
5330	1,395
5370	1,38
5400	1,41
5430	1,41
5450	1,485
5470	1,55

λ (Å)	I_M (u a.)
5490	1,49
5500	1,535
5520	1,485
5550	1,615
5560	1,5
5570	1,54
5600	1,455
5610	1,5
5620	1,535
5625	1,54
5650	1,6
5670	1,56
5690	1,63
5710	1,56
5720	1,615
5755	1,55
5780	1,62
5800	1,47
5850	1,645
5860	1,72
5870	1,8
5880	1,96
5890	1,85
5900	1,71
5910	1,65
6000	1,265
6100	1,06
6200	1,02
6300	0,925
6400	0,905
6440	0,75
6500	0,65

- TABLEAU IV-8 -

D'autre part, nous avons mis en évidence, comme G. DORTHE (52), une émission dans l'U.V. (λ = 2370 Å, $\Delta\lambda$ = 300 Å), grâce au système représenté sur la figure II-5, apparemment synchrone de l'émission dans le visible.

Pour des longueurs d'onde inférieures à 3500 Å, la faible sensibilité de notre ensemble de mesure, monochromateur-photomultiplicateur (53 U.V.P.), ne nous a pas permis d'atteindre la distribution spectrale de l'émission dans l'U.V., même en régime explosif, l'énergie émise étant alors trop faible pour avoir des variations significatives dans ce domaine spectral.

Nous avons porté, dans le tableau IV-8, les valeurs de I_M en fonction de la longueur d'onde à pression et température constantes. Le spectre d'émission dans le visible, de la décomposition thermique explosive de l'oxyde azoteux, est représenté sur la figure IV-15. Ce spectre montre l'existence de bandes d'émission dans le domaine spectral compris entre 5000 et 6000 Å, de telles bandes sont caractéristiques de l'existence d'espèces excitées.

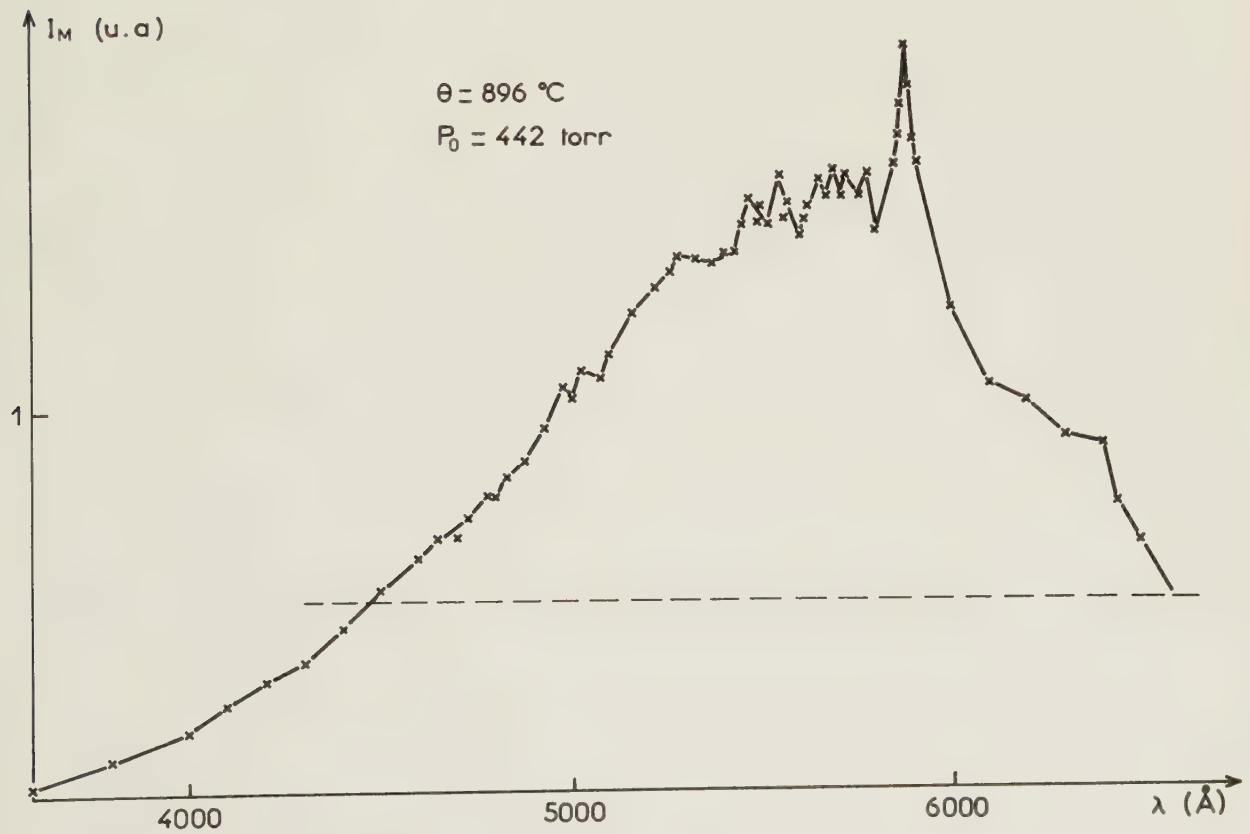


Fig.IV-15

IV - ANALYSE DES RESULTATS

1°) HYPOTHESES SUR LA NATURE DE L'EMISSION - CONSEQUENCES

L'allure des courbes d'émission, en réaction lente, et le spectre d'émission de l'explosion, nous permettent d'assurer que cette émission est de nature chimiluminescente et non thermique.

L'hypothèse de KAUFMAN, GERRI et BOWMAN (44), selon laquelle l'émission produite au cours de la décomposition de l'oxyde azoteux devait être liée à la chimiluminescence du seul émetteur NO_2^*, par la réaction :

$$O + NO \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$

ne semble pas être vérifiée par de récents travaux. En effet, la distribution spectrale de la chimiluminescence de NO_2, observée par FONTJIN, MEYER et SCHIFF (65), s'étend de 4000 Å à 14000 Å, elle est maximum à 6400 Å alors que KAUFMAN et coll. (44) observent un spectre continu de 4500 à 6500 Å.

D'autre part, DORTHE (52) a récemment mis en évidence une émission de la décomposition de l'oxyde azoteux dans l'ultra-violet, apparemment synchrone de l'émission détectée dans le visible. Ses résultats semblent confirmer l'hypothèse de FISHBURNE et EDSE (21, 27) qui envisageaient la possibilité de la réaction chimiluminescente entre une molécule d'oxyde azoteux dans son état fondamental et un atome d'oxygène.

Pour ces auteurs, les radiations produites seraient dues, soit à O_2^* ($^3\Sigma_u^-$) formé par la réaction :

$$O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2^*$$

soit à une molécule de NO^* produite dans un état électronique excité (non précisé) dans la réaction :

$$O + N_2O \rightarrow NO + NO^*$$

La distribution spectrale que nous avons obtenue, pour l'émission de la décomposition explosive de l'oxyde azoteux, s'étend de 3600 Å à 7000 Å environ, elle est maximum vers 5900 Å ; elle présente, entre 5000 et 6000 Å, quelques bandes caractéristiques de substances

émettrices. Toutefois, ce spectre ne suffit pas pour déterminer, sans ambiguïté, la nature de l'espèce qui émet, soit NO^*, soit O_2^*.

Dans ces conditions, nous reprenons l'hypothèse d'une émission liée à la réaction (2) :

	Excitation	Desexcitation
		$E^* \xrightarrow{k_e} E + h\nu$
(2)	$O + N_2O \xrightarrow[\text{ou } k_2''}{k_2'} \text{produits} + E^*$	
		$M + E^* \xrightarrow{k_q} E + M$

La desexcitation de ces molécules excitées peut se faire, soit par émission de lumière, soit par choc avec d'autres molécules (quenching).

Soit $I_{(E^*)}$ l'intensité émise :

$$I_{(E^*)} = k_e \left[E^*\right] \qquad E^* = \text{espèce activée.}$$

Si nous admettons l'approximation de l'état stationnaire pour E^*, c'est-à-dire :

$$\left[E^*\right] = \frac{k_2 \left[O\right] \left[N_2O\right]}{k_e + k_q \left[M\right]}$$

on a :

$$I_{(E^*)} = \left(\frac{k_e}{k_e + k_q \left[M\right]}\right) \cdot k_2 \cdot \left[O\right] \cdot \left[N_2O\right] \qquad (IV\text{-}1)$$

On peut admettre, en première approximation, que la quantité $\left(\frac{k_e}{k_e + k_q \left[M\right]}\right)$ reste constante dans le domaine de pression et de température envisagé. La variation de $I_{(E^*)}$ avec le temps dépend de $\left[O\right]$ et de $\left[N_2O\right]$.

a) Maximum de l'émission

Le maximum de l'émission se produit au bout d'un temps très court de réaction devant la durée totale de la réaction de décomposition. Si on fait l'hypothèse que la consommation de réactif N_2O a été très faible, on a alors :

$$\left[N_2O\right] \# \left[N_2O\right]_o$$

Par ailleurs, on a $[O]_M$ quand $\frac{d[O]}{dt} = 0$, ce qui correspond à l'instant où la concentration d'oxygène atomique devient stationnaire.

Si on applique l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire à la production d'oxygène atomique suivant le mécanisme généralement admis, indiqué dans le chapitre I, paragraphe II, on a, en tenant compte seulement des réactions essentielles (1) et (2) :

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 [N_2O] - (k_2' + k_2'') [O] [N_2O] = 0$$

$$[O]_M = [O]_{st} = \frac{k_1 [N_2O]}{(k_2' + k_2'') [N_2O]}$$

d'où, dans ces conditions :

$$I_{(E^*)_M} = \left[\frac{k_e}{k_e + k_q [M]}\right] \frac{k_1 \times k_2}{(k_2' + k_2'')} [N_2O]_o$$

on admet généralement que $k_2' \simeq k_2'' = k_2$.

Il s'ensuit que :

$$I_{(E^*)_M} = \left[\frac{k_e}{k_e + k_q [M]}\right] \times \frac{k_1}{2} \times [N_2O]_o \qquad (IV\text{-}2)$$

D'après HENRICI et BAUER (39), le temps nécessaire pour atteindre l'état quasi-stationnaire de O atomique peut s'exprimer par la relation :

$$\tau_{st} = \frac{1}{(k_2' + k_2'') [N_2O]} \qquad (IV\text{-}3)$$

Etant donné l'hypothèse de départ, nous assimilerons τ_M à τ_{st} et nous écrirons :

$$\tau_M = \frac{1}{2k_2 [N_2O]_o} \qquad (IV\text{-}4)$$

b) Variation de $t_{\frac{1}{2}}$ en fonction de $[N_2O]_o$

Si on atteint $[O]_{st}$ au temps τ_{st}, on a donc ensuite, lorsque la réaction se poursuit :

$$\frac{d[O]}{dt} \simeq 0 \qquad \text{avec } [O]_{st} \simeq \text{constante}$$

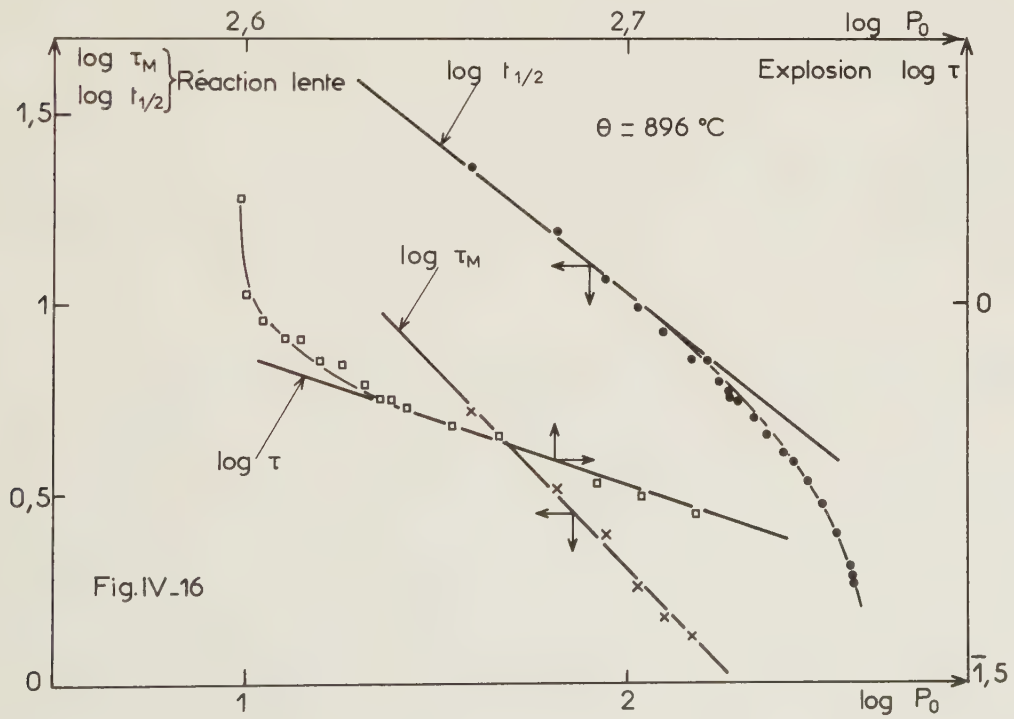
mais alors la concentration de réactif $[N_2O]$ varie dans de grandes proportions. Dans ces conditions, la variation de $t_{\frac{1}{2}}$ avec $[N_2O]_o$ et la température doit être analogue à celle du temps de demi-réaction de décomposition de N_2O. Cette hypothèse conduit, dans le cas d'une réaction monomoléculaire à :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{Ln2}{k} \qquad (IV\text{-}5)$$

2°) APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Variation de τ, τ_M, $t_{\frac{1}{2}}$ avec P_o à température constante

Les variations de log τ, log τ_M, log $t_{\frac{1}{2}}$ avec log P_o sont représentées sur la figure IV-16. Dans le cas de τ_M et $t_{\frac{1}{2}}$ elles sont linéaires dans un domaine de basses pressions où l'effet de l'échauffement, durant la période pré-explosive ne se fait plus ressentir. De façon analogue, celle de τ devient linéaire quand on s'éloigne de la pression limite par valeurs croissantes de P_o. Les pentes de ces droites sont respectivement - 1,7 pour τ, - 1 pour τ_M et - 0,8 pour $t_{\frac{1}{2}}$.



$$\text{Donc } \tau = a.P_o^{-1,7}$$

$$\tau_M = b.P_o^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = c.P_o^{-0,8}$$

- Le résultat obtenu pour τ est en accord avec l'expression de la période d'induction d'une réaction explosive (60, 66) :

$$A.P^n.\exp(-E/RT).\tau = \text{constante}$$

où $A.P^n.\exp(-E/RT)$ est l'expression de la vitesse de réaction conduisant au phénomène explosif.

- Le résultat concernant τ_M est en accord avec l'équation (IV-4).

- La dépendance de $t_{\frac{1}{2}}$ avec P_o montre que k, de la relation (IV-5), est fonction de la concentration initiale en N_2O.

b) Variation de I_M avec la température à concentration initiale constante.

Nous avons montré (figure IV-13) que $I_M = d.P_o$ à faibles pressions, résultat en accord avec l'équation (IV-2).

Nous avons étudié la dépendance de d avec la température ; les variations de $\log I_m$ avec $\frac{1}{T}$, lorsque nous prenons les valeurs obtenues à concentration initiale constante $[N_2O]_o = 2.10^{-6}$ mole.cm^{-3}, sont portées dans le tableau IV-9.

T_o (°K)	1051	1053	1109	1113	1169	1171
$10^3.\frac{1}{T_o}$ (°K^{-1})	0,952	0,950	0,902	0,899	0,856	0,852
I_M (u.a.)	87.10^{-2}	97.10^{-2}	37.10^{-1}	45.10^{-1}	16,7	18,4
$\log I_M$	$\bar{1}$,94	$\bar{1}$,99	0,57	0,65	1,22	1,26

- TABLEAU IV-9 -

Ces variations sont représentées sur la figure IV-17 ; nous constatons qu'elles sont linéaires et nous obtenons, à partir de la pente de la droite, le résultat suivant :

$$d = D.\exp(-\frac{E_1}{RT}) \qquad E_1 = 59{,}4 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Le calcul de D ne présente pas d'intérêt, cette valeur étant une constante dépendant des unités de la mesure de I, entre autres.

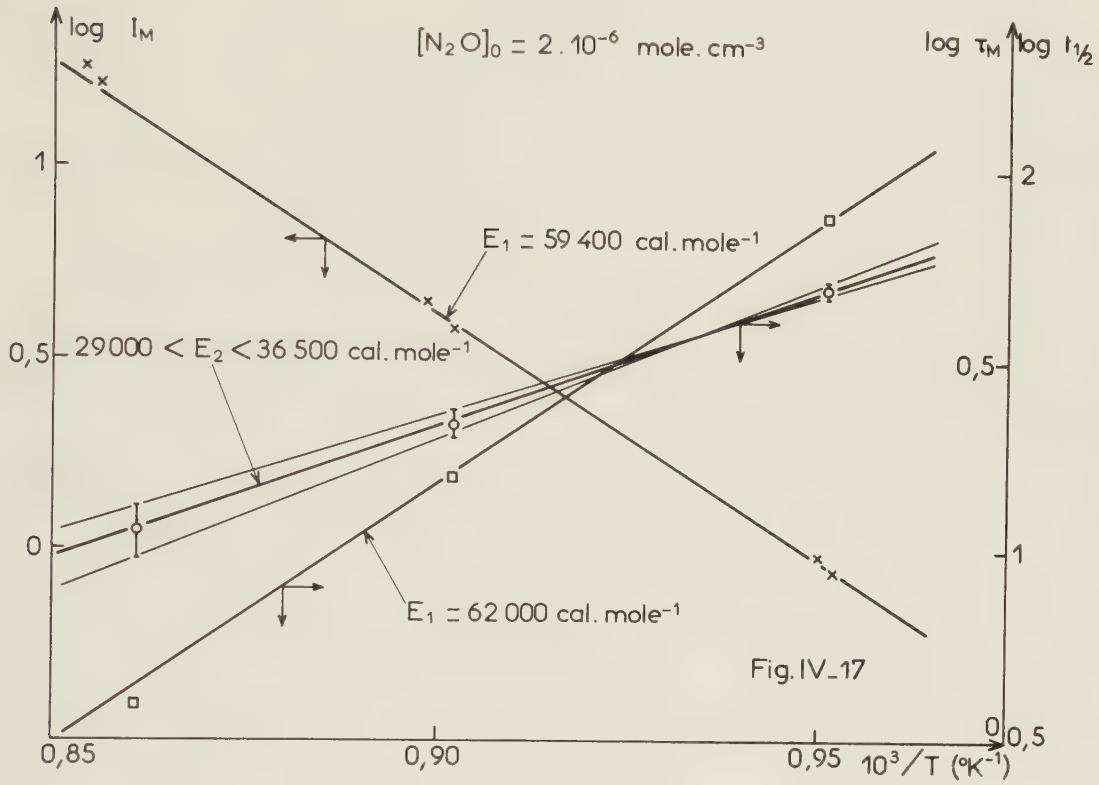


Fig. IV-17

c) Variation de τ_M et $t_{\frac{1}{2}}$ avec la température, à concentration initiale constante.

A une concentration initiale constante ($[N_2O]_o = 2.10^{-6}$ mole.cm^{-3}), nous avons calculé les variations de log τ_M et log $t_{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ afin d'évaluer les expressions de b et c en fonction de la température de réaction. Les différentes données sont consignées dans le tableau IV-10. Ces mêmes variations sont représentées sur la figure IV-17 ; elles sont linéaires et nous permettent d'obtenir, dans le cas de τ_M, l'expression suivante :

$$b = B.\exp(+\frac{E_2}{RT})$$

$$29 \text{ kcal.mole}^{-1} < E_2 < 36{,}5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

T_o(°K)	$10^3 . \frac{1}{T_o}$ (°K^{-1})	τ_M(s)	log τ_M	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	log $t_{\frac{1}{2}}$
1052	0,951	4,9 $\pm$ 0,3	0,67 à 0,71	76	1,88
1109	0,902	2,1 $\pm$ 0,3	0,29 à 0,37	15,5	1,19
1161	0,861	1,1 $\pm$ 0,2	$\bar{1}$,95 à 0,11	3,9	0,59

- TABLEAU IV-10 -

L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation E_2 est comparable, quoique légèrement supérieure, avec les résultats donnés dans la littérature (77).

Dans le cas de $t_{\frac{1}{2}}$, on obtient :

$$c = C.\exp(+ E/RT) \qquad E = 62 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Cette valeur de E est très proche de l'énergie d'activation E_1, quoique légèrement supérieure.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux vérifie donc l'hypothèse d'une émission chimiluminescente liée à l'étape (2) :

$$O + N_2O \rightarrow \begin{cases} N_2 + O_2 \\ 2NO \end{cases} \qquad (2)$$

V - DISCUSSION

1°) INFLUENCE DE L'ACCROISSEMENT DE TEMPERATURE PRE-EXPLOSIF DU MILIEU REACTIONNEL SUR LES VARIATIONS DE I_M et τ_M EN FONCTION DE P_o, A TEMPERATURE CONSTANTE

I_M et τ_M sont respectivement exprimées en fonction de $[N_2O]_o$ et T par les relations :

$$I_M = \frac{k_1}{2} . (m) . [N_2O]_o$$

m = constante dépendant, entre autres des unités de I

$$\tau_M = \frac{1}{2k_2 [N_2O]_o}$$

Tant que la réaction se produit à la température T_o initialement fixée, les constantes de vitesse k_1 et k_2 sont fixées et les

variations de I_M et τ_M sont bien de la forme :

$$I_M = K_1 \times [N_2O]_o \qquad \tau_M = \frac{K_2}{[N_2O]_o}$$

Dès qu'il se produit une surchauffe du milieu on a :

$$T_M = T_o + \Delta T = T_o(1 + u) \qquad u = \frac{\Delta T}{T_o}$$

Or : $$I_M = \frac{A_1}{2} (m) \exp(- E_1/RT_M) . [N_2O]_o$$

et $$\tau_M = \frac{1}{2A_2 . \exp(- E_2/RT_M) [N_2O]_o}$$

On peut alors obtenir une relation entre la valeur de $\exp(- E/RT_M)$ et de $\exp(- E/RT_o)$:

$$\exp(- \frac{E}{RT_M}) = \exp\left[- \frac{E}{RT_o} (1 + u)^{-1}\right] \simeq \exp\left[- \frac{E}{RT_o} (1 - u)\right]$$

$$\exp\left[- \frac{E}{RT_o} (1 - u)\right] = \exp(- \frac{E}{RT_o}) \times \exp(\frac{E}{RT_o} u)$$

Le développement de $\exp(\frac{E}{RT_o} u)$ donne, si on se limite au premier terme :

$$\exp(\frac{E}{RT_o} u) \simeq 1 + \frac{E}{RT_o} u$$

Dans ces conditions, I_M et τ_M, exprimés en fonction de la pression initiale de N_2O deviennent :

$$I_M = \frac{A_1}{2} . (m) . \frac{P_o}{RT_o(1 + u)} \exp(- E_1/RT_o).(1 + \frac{E_1}{RT_o} u)$$

$$\tau_M = \frac{RT_o (1 + u)}{2A_2 . P_o . \exp(- E_2/RT_o).(1 + \frac{E_2}{RT_o} u)}$$

Nous voyons que, pour que la surchauffe ΔT augmente la valeur de I_M par rapport à ce qu'elle serait si la réaction était isotherme, il faut que $E_1/RT_o > 1$.

Or, pour nos mesures effectuées à $T_o = 1169°K$ et avec $E_1 \simeq 59$ kcal.mole^{-1}, $E_1/RT_o = 2,5$, résultat cohérent avec la variation expérimentale de I_M lorsque ΔT augmente quand on approche de la limite d'explosion.

Pour τ_M, nous constatons que si $E_2/RT_o > 1$, la valeur de τ_M ne fera que diminuer plus rapidement avec un accroissement de température ΔT. Par contre, si E_2/RT_o devient inférieur à 1, τ_M passera par un minimum pour augmenter jusqu'à la limite d'explosion où le ΔT est maximum.

Nous avons obtenu, pour E_2, une valeur comprise entre 29 kcal.mole^{-1} et 36,5 kcal.mole^{-1}. Or, dans nos conditions expérimentales, E_2 devrait être inférieur à RT_o, soit à 23,4 kcal.mole^{-1} pour que l'on observe le relèvement de τ_M lorsque l'on se rapproche de la limite d'explosion.

2°) RESULTAT DE LA SIMULATION D'UN MECANISME DE REACTION EN CHAINE RAMIFIEE D'UNE REACTION EXOTHERMIQUE.

Une étude récente de simulation d'un mécanisme en chaîne ramifiée par LUCQUIN et coll. (56) a été réalisée pour une réaction exothermique, avec une concentration initiale en centres actifs égale à X_o (introduits initialement dans le milieu ou produits par une réaction d'initiation), et se poursuivant suivant le schéma :

$$I + X \xrightarrow{2} 2X \qquad k_2 \qquad E_2$$

$$2X \xrightarrow{3} G$$

$$X \xrightarrow{4} G \qquad k_3 \qquad E_3 = 0$$

où I : réactif initial

X : centre actif $(X_o = 5.10^{-8}$ mole.cm$^{-3})$

G : produit de réaction

$$k_2^T = k_2^o \exp\left[\frac{E_2(T - T_o)}{RTT_o}\right]$$

$k_2^o = 10^8$ mole^{-1}.cm^3.s^{-1}

$(T-T_o)$: échauffement du milieu dû à l'exothermicité

$k_3 = 5.10^9$ mole^{-1}.cm^3.s^{-1}

On définit la période d'induction τ_M comme étant le temps écoulé jusqu'à un maximum de vitesse, de concentration, de température, etc... L'influence de la concentration initiale sur la période d'induc-

tion τ_M est envisagée par le calcul, ainsi que la variation de la concentration des centres actifs avec le temps. Ces variations sont représentées sur la figure IV-18 ; il est intéressant de comparer cette figure avec celle donnant les variations de l'intensité lumineuse avec le temps (à différentes pressions initiales de réaction : figure IV-14) et avec celles donnant les variations de τ et τ_M avec P_o (figures IV-12 et IV-13). Bien que le mécanisme de décomposition de N_2O ne soit pas absolument identique à celui utilisé par LUCQUIN pour ses calculs, notons que l'étape prépondérante est l'étape (2) dans les deux cas. En effet, c'est sur elle que la sur-température pré-explosive joue un rôle prépondérant permettant au système d'évoluer vers un régime explosif.

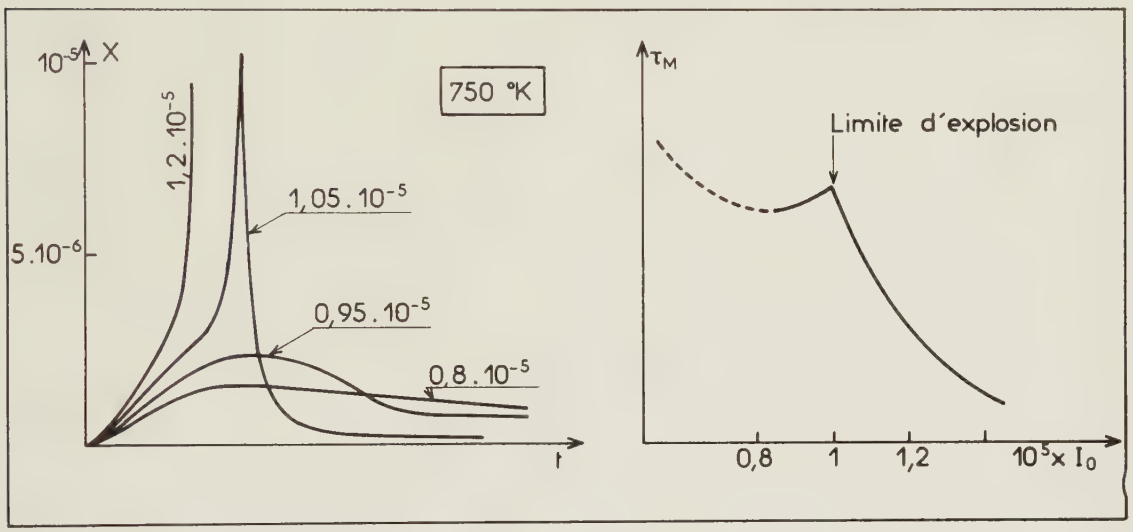


Fig.IV_18

CONCLUSION

Il apparaît, à la suite de cette étude, que la chimiluminescence, produite au cours de la décomposition de l'oxyde azoteux, est liée à l'étape (2) du mécanisme réactionnel. Ce travail nous permet essentiellement d'obtenir les valeurs des énergies d'activation E_1 et E_2 des réactions prépondérantes du mécanisme. Nous avons aussi précisé l'effet de la surchauffe du milieu réactionnel à l'approche de la pression limite d'explosion.

--- oOo ---

- CHAPITRE V -

ETUDES CINETIQUES DES REACTIONS LENTES

--- oOo ---

I - ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE

1°) DECOMPOSITION DE L'OXYDE AZOTEUX

Le système initial est constitué d'oxyde azoteux pur à la température T_o et à la pression initiale P_o. Il se produit une transformation qui conduit à l'état final, l'oxyde azoteux s'est transformé en azote, oxygène et oxyde azotique. L'évolution du système est suivie par la variation, soit de la pression totale du milieu réagissant, soit de la concentration en oxyde azoteux.

Nous avons étudié la cinétique de décomposition de l'oxyde azoteux entre 630°C et 900°C environ. Nous envisagerons, successivement, l'influence de la pression initiale puis celle de la température sur l'évolution du système.

a) Influence de la pression initiale

Dans ce cas, l'évolution est suivie par $\alpha = \frac{P - P_o}{P_\infty - P_o}$. Il faut noter que le paramètre que l'on fait varier est la pression initiale P_o. La réaction se produisant avec variation du nombre total de moles, on a nécessairement $\frac{dP}{dt} \neq 0$ au cours de la réaction.

L'application de la méthode proposée par VIDAL (1), à nos résultats, conduit effectivement à une courbe unique dans le

diagramme $\alpha = f(\log t)$. Les translations, le long de l'axe des abscisses, observées pour obtenir la superposition des courbes $\alpha = f(\log t)$ à différentes valeurs de P_o et T constante, sont relatives aux variations de la quantité $k(P_o)$. Elles sont égales, en valeur absolue, à $\log \frac{k(P_i)}{k(P_1)}$ si on affecte de l'indice 1 l'expérience servant de référence. Nous avons adopté pour base, dans tous les cas, la courbe correspondant à la plus faible pression initiale. Dans le tableau V-11, nous portons les valeurs de $\frac{k(P_i)}{k(P_1)}$, en fonction de P_i, obtenues à différentes températures.

	T = 1050°K P_1 = 97,5 torr											
P_i	148	198	250	300	399	450						
$\frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	1,25	1,42	1,52	1,78	2,18	2,23						
$\log \frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	0,10	0,15	0,18	0,25	0,34	0,35						
	T = 1111°K P_1 = 39 torr											
P_i	60	79	89	118	148,5	180	198	218	302	350	400	450
$\frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	1,25	1,62	1,67	2,06	2,3	2,65	2,67	2,88	3,5	3,8	4,6	4,65
$\log \frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	0,10	0,21	0,22	0,31	0,36	0,42	0,43	0,46	0,54	0,58	0,66	0,67
	T = 1169°K P_1 = 60 torr											
P_i	80	100	120	140	160	180	200	220	240			
$\frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	1,2	1,43	1,48	1,65	1,80	2,1	2,3	2,5	2,4			
$\log \frac{k(P_i)}{k(P_1)}$	0,08	0,16	0,17	0,22	0,26	0,32	0,36	0,4	0,38			

- TABLEAU V-11 -

b) Influence de la température

On renouvelle, avec ce paramètre, l'examen qui vient d'être décrit avec la pression initiale P_o. La pression initiale P_o est fixée à 200 torrs pour trois températures de réaction, la superposition

des courbes $\alpha_P = f(\log t)$ est excellente. Nous avons obtenu, comme précédemment, les valeurs de $\log \frac{k(T_i)}{k(T_1)}$ en fonction de T_i en prenant pour référence l'isotherme correspondant à la température la plus faible. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V-12 ; la recherche de la fonction θ (T) est beaucoup plus aisée que celle de θ (P_o). L'amplitude de la variation de k (T) est beaucoup plus grande que celle de k (P_o) et ce terme, ayant le caractère d'un facteur de vitesse, suit vraisemblablement une loi du type de celle d'Arrhénius.

Dans ce cas, l'équation $\log \frac{k(T_i)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_i}\right)$, représentée sur la figure V-19, à partir des valeurs déduites du tableau conduit effectivement à une droite passant par l'origine, l'énergie d'activation E_a ayant pour valeur :

$$E_a = (60 \pm 1) \text{ kcal.mole}^{-1}$$

T_1 = 1050°K		P_o = 200 torr		T_1 = 1052°K		P_o = 115 torr	
T_i	$10^3 . \frac{1}{T_i}$	$\frac{k(T_i)}{k(T_1)}$	$\log \frac{k(T_i)}{k(T_1)}$	T_i	$10^3 . \frac{1}{T_i}$	$\frac{k(T_i)}{k(T_1)}$	$\log \frac{k(T_i)}{k(T_1)}$
1111	0,900	4,2	0,62	1109	0,903	4,3	0,63
1169	0,851	16	1,20	1161	0,861	16,5	1,22

- TABLEAU V-12 -

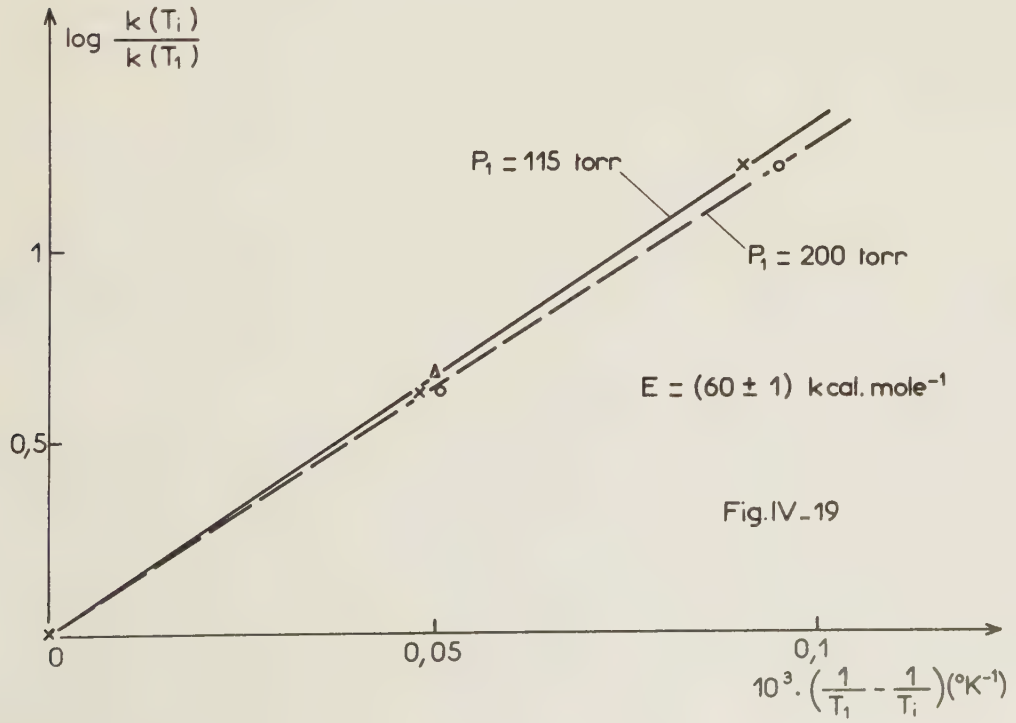


Fig.IV-19

2°) REACTION ENTRE L'HYDROGENE ET L'OXYDE AZOTEUX

Le système est constitué par l'ensemble (hydrogène-oxyde azoteux). A l'état initial, ce système se trouve sous forme d'un mélange ($aH_2 + bN_2O$), porté à une température T, sous une pression P, il subit une transformation qui conduit à un autre état, l'état final dans lequel on trouve de l'eau et de l'azote. VIDAL (1) a montré que la méthode d'analyse phénoménologique ne s'applique que pour des transformations survenant entre deux états bien définis soit pour des mélanges de composition donnée (a/b = constante). Nous avons donc choisi d'étudier le mélange $H_2 + 20\ N_2O$ dont le diagramme d'explosion présente un lobe dans un domaine de basses températures. L'évolution est suivie par la variation de la concentration de l'hydrogène réagissant.

Nous avons étudié la cinétique de réaction entre 552°C et 680°C environ. Comme pour la décomposition thermique de l'oxyde azoteux, nous envisagerons successivement l'influence de la pression initiale de réaction et de la température.

a) Influence de la pression initiale

La réaction entre l'hydrogène et l'oxyde azoteux se produisant sans variation du nombre de moles, on aura $\frac{dP}{dt} = 0$ au cours de la réaction. Jusqu'à 656°C, température qui correspond au minimum de la courbe de pression limite d'explosion en fonction de la température, les courbes $\alpha = f(t)$ sont affines. Au-delà de 656°C, il est impossible de superposer les courbes $\alpha = f(\log t)$ obtenues à des pressions initiales différentes et à température constante.

b) Influence de la température

La superposition des courbes uniques $\alpha = f(\log t)$, obtenues précédemment, n'est réalisable que pour les plus basses températures jusqu'à 620°C environ, domaine relativement éloigné du domaine de température où ce mélange peut exploser.

Cette étude cinétique d'un mélange pauvre d'hydrogène et d'oxyde azoteux met en évidence la complexité de l'évolution de ce système. Une analyse beaucoup plus poussée est nécessaire afin de préciser cette évolution du régime de réaction lente au régime explosif ; cette analyse n'a pas été envisagée dans le cadre de ce travail.

II - FORMALISME DE LA CINETIQUE CLASSIQUE - DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'OXYDE AZOTEUX.

1°) DETERMINATION DE "L'ORDRE VRAI"

Nous avons vu, Chapitre II, paragraphe III, que P.J. ROBINSON (16) propose la relation :

$$\frac{dP}{dt} = a\,(q - 1)\,k\,P^n \left[\frac{q\,(P_o/P)^{1/a} - 1}{q - 1}\right]^n \qquad (V\text{-}1)$$

$$a = \left(1 + \frac{V_f}{V_c} \cdot \frac{T_o}{T_a}\right)^{-1}$$

$$q = \left(\frac{P_F}{P_o}\right)^{1/a}$$

pour rendre compte de la variation de la pression totale avec le temps au cours d'une réaction de décomposition. Il admet que la réaction a un ordre bien déterminé n ; cette relation permet, avant tout, d'obtenir des résultats corrects dans la détermination des constantes de vitesse, même lorsque le volume mort de réaction n'est pas négligeable. Les valeurs de q, obtenues dans nos conditions expérimentales où le volume mort est de 5,5 % du volume réactionnel sont portées dans le tableau V-13. La valeur moyenne de q est $\bar{q} = 1,445$, soit un écart de 0,055 de la valeur théorique généralement admise : 1,5 que nous utiliserons par la suite.

Pour simplifier le problème, nous envisagerons la relation (V-1) à l'instant initial de réaction ; on a alors :

$$P = P_o \qquad \text{et} \qquad \frac{dP}{dt} = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0}$$

Il s'ensuit :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0} = a\,(q - 1)\,k\,P_o^n$$

A une température T_o constante, si nous donnons à P_o une série de valeurs, nous pourrons, grâce à la relation suivante :

$$\log \left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0} = \log a(q - 1)\,k + n \log P_o$$

atteindre la valeur de n : "ordre vrai" de la réaction, si la variation

1050°K	P_o	78	97,5	120	148	198	250	300	399				
	q	1,431	1,399	1,512	1,455	1,467	1,481	1,506	1,483				
1109°K	P_o	39	60	79	89	98	118	148,5	180	198	218	302	350
	q	1,460	1,457	1,440	1,450	1,456	1,458	1,460	1,440	1,459	1,447	1,440	1,443
1169°K	P_o	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240		
	q	1,440	1,436	1,435	1,449	1,392	1,400	1,428	1,440	1,405	1,384		

- TABLEAU V-13 -

de log $(\frac{dP}{dt})_{t=0}$ = f(log P_o) est une fonction linéaire ; n est la pente de la droite représentative, log a (q - 1) k est l'ordonnée à l'origine qui nous permet d'atteindre la valeur de la constante de vitesse : k.

Les valeurs de $(\frac{dP}{dt})_{t=0}$ (en torr / mn), en fonction de P_o (en torr), sont consignées dans le tableau V-14. Les variations de log $(\frac{dP}{dt})_o$ avec log P_o nous permettent de calculer les valeurs, aux différentes températures de réaction envisagées, de n et de k qui sont consignées dans le tableau V-15. La valeur moyenne de n est $\bar{n} = 1,7$.

T_o (°K)	906	937	967	991	1023	1050	1088	1111	1169
$10^3 . \frac{1}{T_o}$ ($°K^{-1}$)	1,103	1,067	1,034	1,009	0,977	0,952	0,919	0,900	0,855
n	1,70	1,76	1,74	1,74	1,70	1,72	1,72	1,68	1,71
* log k	$\bar{1}$,60	0,13	0,64	0,85	1,22	1,78	2,09	2,35	2,89

- TABLEAU V-15 -

* k est ici exprimé en $(mole^{-1}.cm^3)^{0,7}.s^{-1}$

Nous obtenons, à partir de ces résultats, la variation de log k avec $\frac{1}{T}$ représentée sur la figure V-20. La dépendance de la constante de vitesse de décomposition avec la température s'écrit :

$$k = 10^{14,30} \exp(-\frac{60.000}{RT}) \ (mole^{-1}.cm^3)^{0,7}.s^{-1}$$

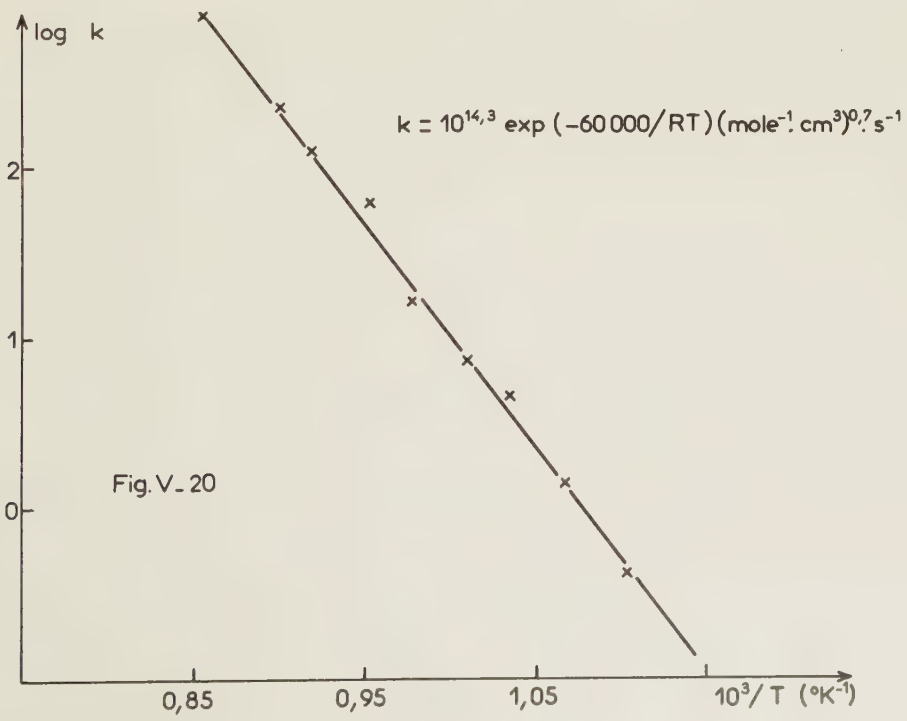


Fig. V-20

906°K	P_o	246	346	345,5	348	396,5	397	446	450	496	503	502,5
	$(\frac{dP}{dt})_o$	0,42	0,80	0,86	0,92	1,05	1,04	1,4	[illegible]	[illegible]	1.62	1,7
937°K	P_o	153	205	252,5	305	352	401	450	505	548		
	$(\frac{dP}{dt})_o$	0,40	0,72	1,27	2,1	2,8	3,2	4	4,6	5.8		
967°K	P_o	103	148,5	201,5	254,5	254	345	347	396,5	398,5	451	498
	$(\frac{dP}{dt})_o$	0,9	2,08	3,25	5,3	4,96	8,4	8,48	9,6	10,48	11,95	13,5
991°K	P_o	80	120	158	203	250	300	350	403	450		
	$(\frac{dP}{dt})_o$	1,25	2,59	4,51	6,33	9,96	12,75	16,4	21,1	26		
1023°K	P_o	129	197,5	216	247,5	287	350	396				
	$(\frac{dP}{dt})_o$	5,6	10,66	12,76	16,50	21,2	30,8	36,4				
1050°K	P_o	78	97,5	120	148	198	399	450				
	$(\frac{dP}{dt})_o$	8,4	11,4	16,2	24,6	41,4	132	165				
1088°K	P_o	147	200	290,5	339							
	$(\frac{dP}{dt})_o$	43	82	157	206							
1111°K	P_o	39	60	79	89	98	118	148,5	180	198	218	302
	$(\frac{dP}{dt})_o$	9,6	18	33	39,6	41,4	72	96,6	131	146,2	166	281
1169°K	P_o	60	80	100	120	140	160	180	200	240		
	$(\frac{dP}{dt})_o$	66	104	160	198	248	276,5	396	495	560		

- TABLEAU V-14 -

2°) DETERMINATION DE "L'ORDRE EN FONCTION DU TEMPS"

Au cours d'une réaction, on peut évaluer rapidement, suivant le formalisme classique, si la valeur de "l'ordre en fonction du temps" est un nombre entier simple égal à 1 ou 2. On montre facilement qu'à partir de mesures de $t_{\frac{1}{2}}$, $t_{1/3}$ et $t_{3/4}$ qui sont les temps de réaction correspondant à des fractions de réaction égales à 1/3, 1/2 et 3/4 respectivement, on obtient :

si n = 1 $\qquad t_{1/2} / t_{1/3} = 1,7 \qquad \dfrac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}} = 1$

si n = 2 $\qquad t_{1/2} / t_{1/3} = 2 \qquad \dfrac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}} = 2$

Nous avons obtenu, à partir d'une trentaine de cinétiques réalisées à trois températures différentes, les résultats suivants :

$$t_{1/2} / t_{1/3} = 1,73 \pm 0,08$$

$$\frac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}} = 1,04 \pm 0,05$$

Nous en déduisons, aux erreurs d'expérience près, que l'ordre en fonction du temps de la décomposition de l'oxyde azoteux est égal à 1.

3°) EQUATION DE VITESSE INTEGREE

A l'aide d'une méthode classique, nous venons de montrer que l'ordre en fonction du temps de la décomposition thermique de l'oxyde azoteux a pour valeur un, dans la période de réaction envisagée.

Nous utiliserons l'équation intégrée de :

$$\frac{dP}{dt} = a\,(q - 1)\,k'\,P^{n'}\left[\frac{q\,(P_o/P)^{1/a} - 1}{q - 1}\right]^n$$

pour déterminer la constante de vitesse de décomposition pseudo-monomoléculaire $k' = k_{mono.}$ de l'oxyde azoteux (on fait $n' = 1$). Il s'ensuit l'équation de vitesse intégrée :

$$P = P_o\left[q - (q - 1)\exp(-k_{mono.}.t)\right]^a$$

soit :

$$\mathrm{Ln}\left[\frac{(q - 1)}{q - (P/P_o)^{1/a}}\right] = k_{mono.}.t$$

Les variations de $\mathrm{Ln}\left[\frac{q-1}{q-(P/P_o)^{1/a}}\right]$ avec t sont parfaitement linéaires et nous ont permis d'obtenir les valeurs de $k_{mono.}$, à différentes valeurs de P_o, portées dans le tableau V-16. Les variations de $k_{mono.}$ avec P_o sont représentées sur la figure V-21.

1050°K	P_o	78	97,5		148	198	399	450				
	$k_{mono.} \times 10^3$	4,12	5,35		6,65	8,16	12,45	13,03				
1109°K	P_o	39	60	79	98	118	148,5	180	198	218	302	350
	$k_{mono.} \times 10^2$	1,20	1,55	1,98	2,04	2,61	2,85	3,26	3,30	3,55	4,34	4,66
1169°K	P_o	60	80		120	140	160	180	200	220	240	
	$k_{mono.} \times 10^1$	0,54	0,65		0,74	0,91	0,96	1,08	1,15	1,28	1,30	

- TABLEAU V-16 -

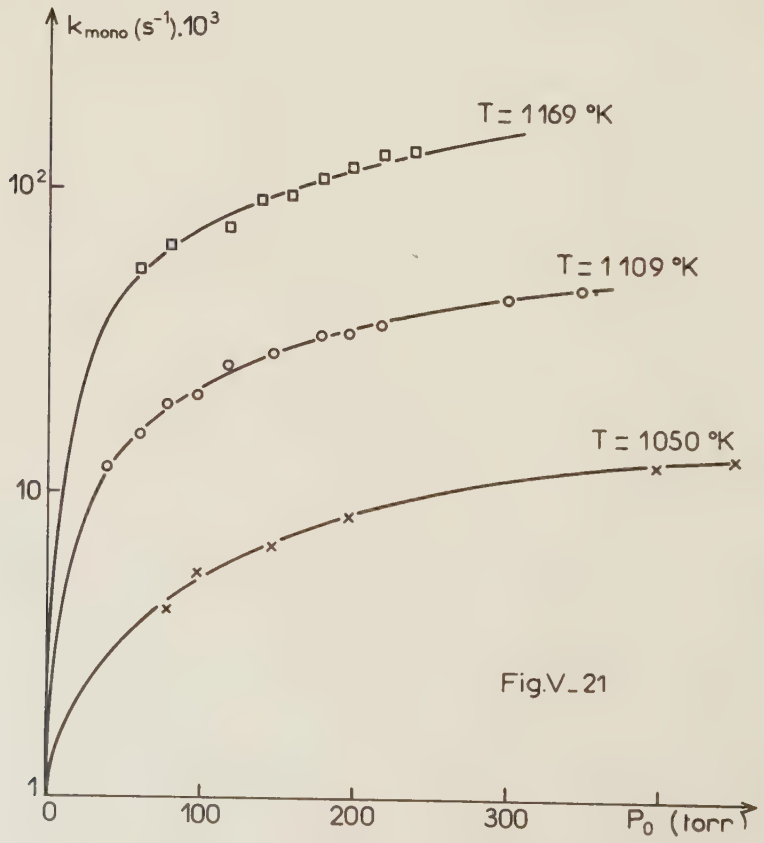
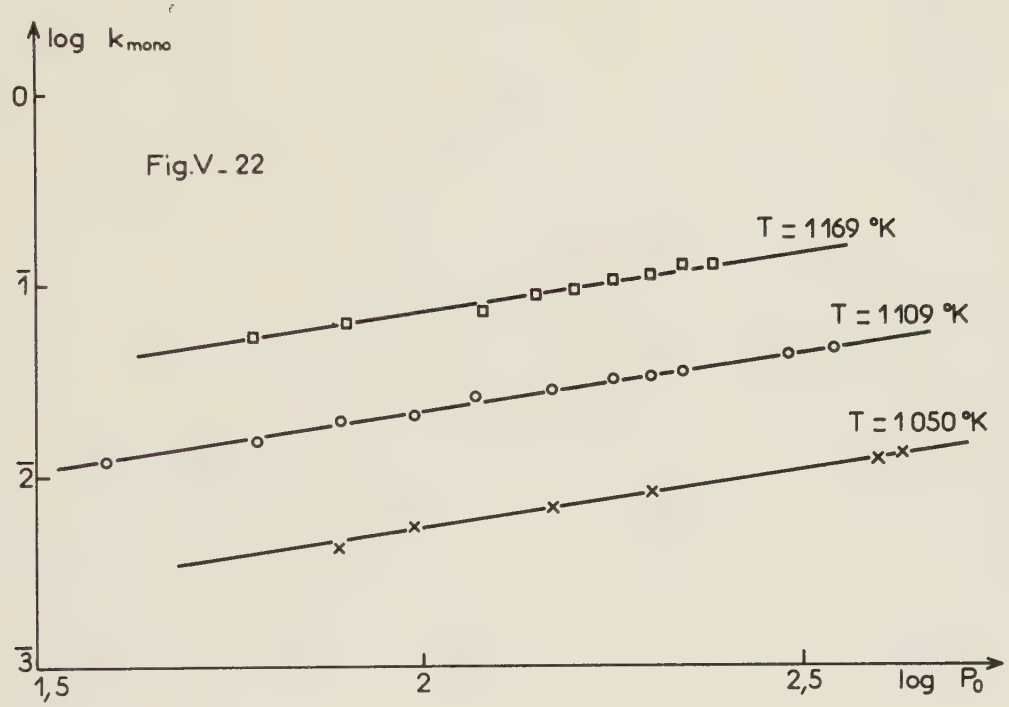


Fig.V-21

Notre étude confirme l'hypothèse de JOHNSTON (23) émise en 1951, selon laquelle la courbe représentative de $k_{mono.} = f(P_o)$ ne présente pas de partie linéaire, du moins dans le domaine de pression que nous avons envisagé, contrairement aux résultats de différents auteurs (24).

Comme JOHNSTON, nous avons tracé les variations de log $k_{mono.}$ en fonction de log P_o (figure V-22) et, aux erreurs d'expérience près, nous obtenons des variations linéaires dont la pente moyenne est $\bar{\alpha} = 0,7$.



III - VITESSE DE REACTION AU VOISINAGE DE L'INSTANT INITIAL

Plusieurs auteurs (26, 45) ont signalé l'existence d'un maximum de vitesse de décomposition de l'oxyde azoteux au cours du temps, ce maximum a été mis en évidence lors de travaux réalisés en tubes de choc, à hautes températures et à de très faibles concentrations.

Si l'hypothèse que nous avons émise au sujet du maximum de l'intensité de l'émission produite durant la réaction lente de décomposition est juste, c'est-à-dire s'il se produit bien lorsque la concentration

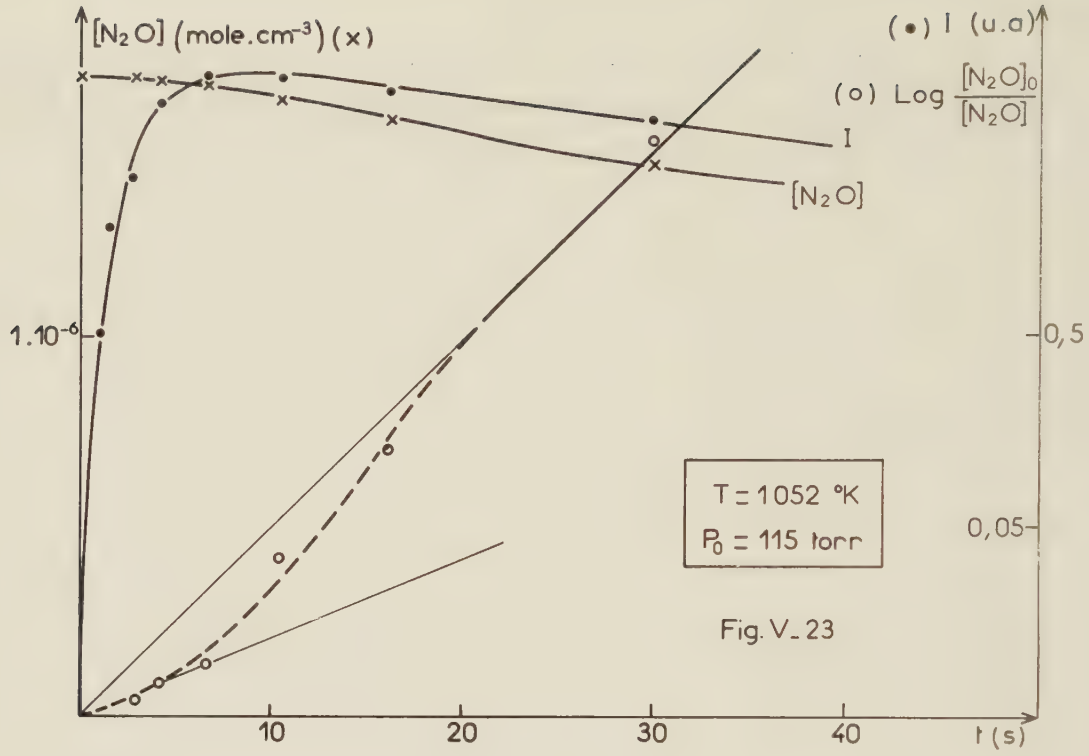


Fig. V_23

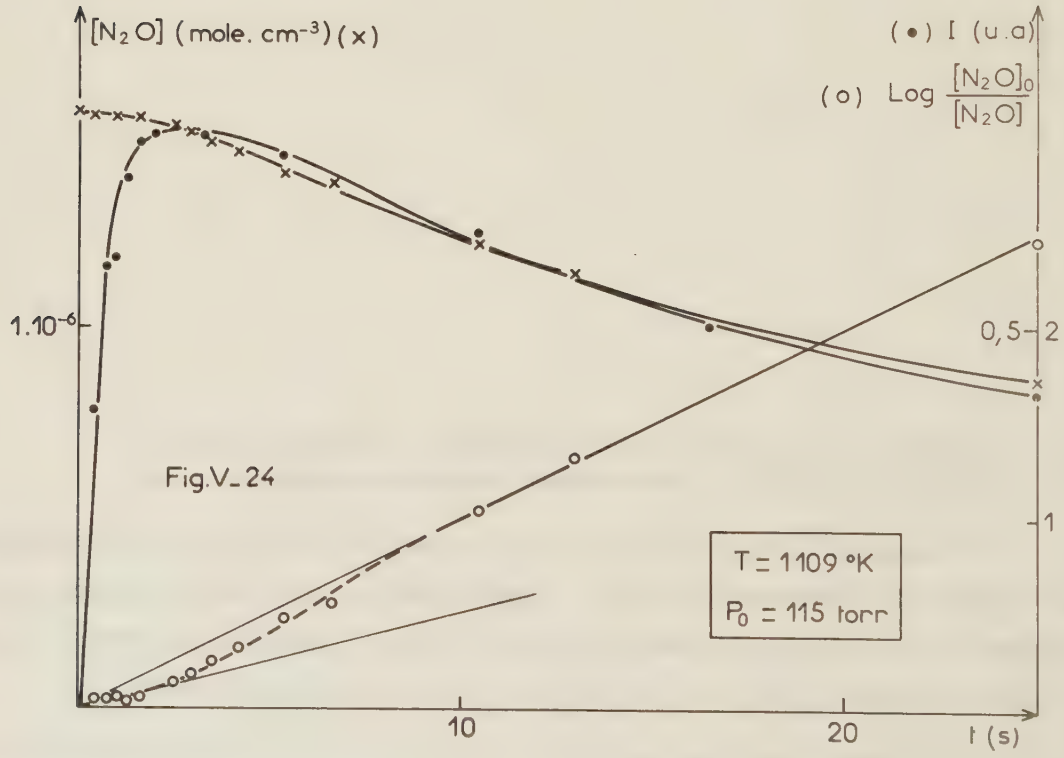
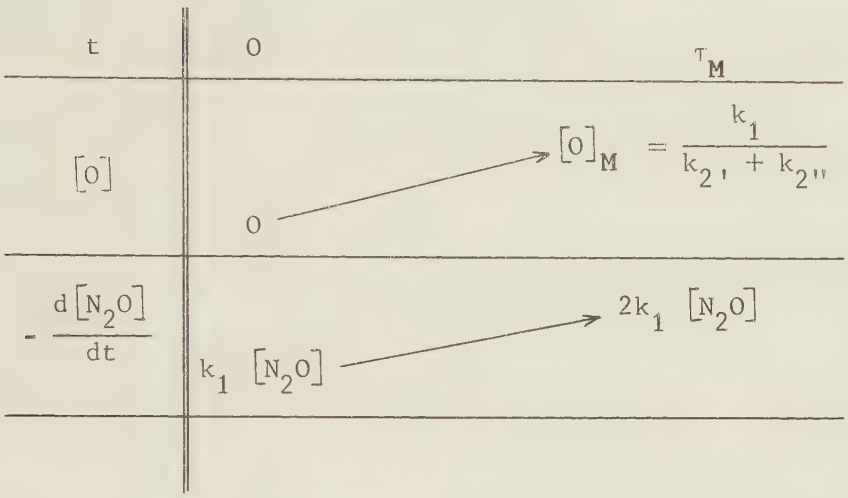


Fig.V_24

de l'oxygène atomique est maximale, le maximum de vitesse doit se produire au même instant. En effet, d'après le mécanisme écrit en I-2-3, en première approximation :

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1\,[N_2O] + (k_2' + k_2'')\,[O]\,[N_2O]$$



Nous avons donc entrepris une série de mesures sur la cinétique de décomposition à différentes températures, à pression initiale constante. Au cours de celles-ci, nous avons mesuré l'intensité de l'émission produite durant la réaction lente et déterminé, au bout de différents temps de réaction donnés, la concentration courante de N_2O. L'équation de vitesse intégrée par rapport à la concentration courante de N_2O est exprimée par la relation :

$$\mathrm{Ln}\,\frac{[N_2O]_o}{[N_2O]} = k_{mono.}\,.t$$

Les figures V-23, V-24 et V-25 représentent les variations de I, $[N_2O]$ et $\log \frac{[N_2O]_o}{[N_2O]}$ en fonction du temps. Nous montrons, sans ambigüité, que le maximum de vitesse signalé par différents auteurs se produit bien, même à basse température. D'autre part, aux erreurs de mesure près, il a lieu au moment où l'émission lumineuse passe elle aussi par son maximum, la pente de $\log \frac{[N_2O]_o}{[N_2O]} = f(t)$ passant alors du simple au double.

L'analyse phénoménologique de ces trois cinétiques réalisées à pression constante montre que les courbes $\alpha = f(\log t)$ à différentes températures se superposent parfaitement (figure V-26) et permettent de calculer une énergie d'activation $E_a = 60$ kcal.mole^{-1} (tableau V-11).

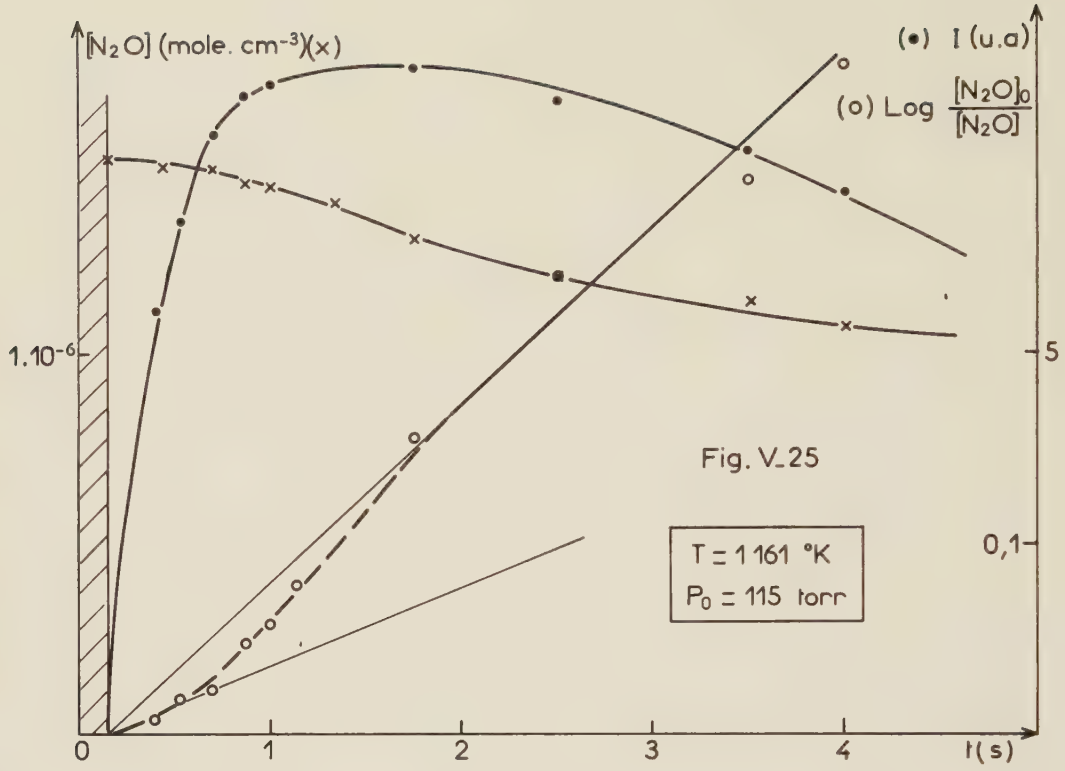


Fig. V_25

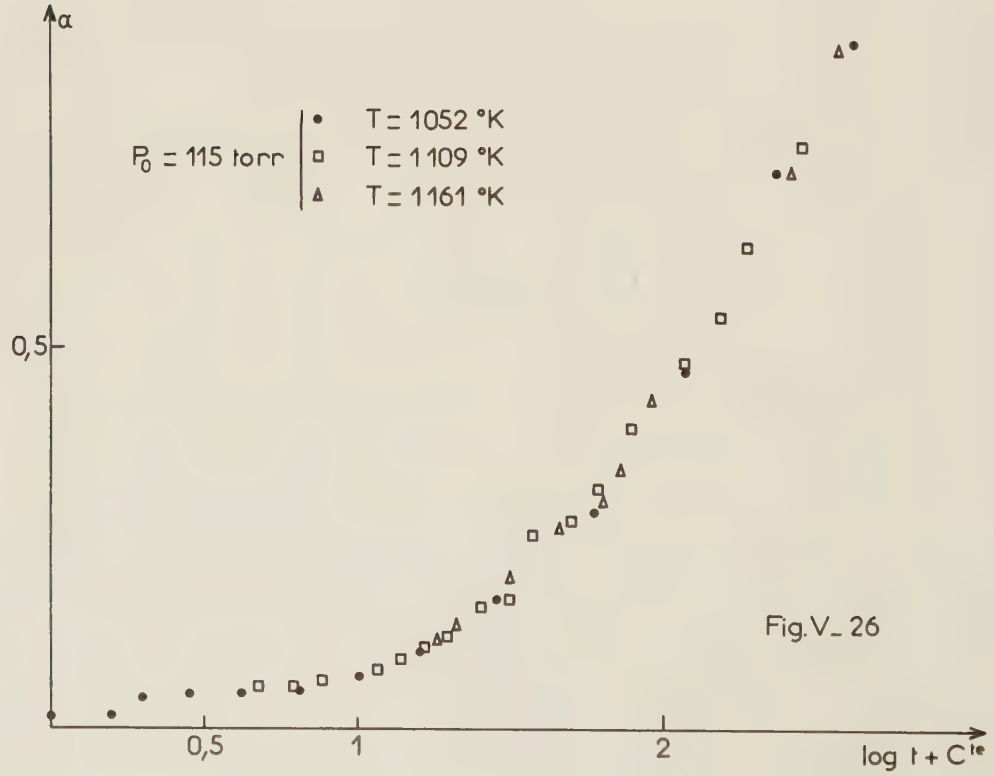


Fig. V_ 26

Cette étude montre que toutes les études cinétiques, réalisées sur la décomposition de l'oxyde azoteux dans le domaine des basses températures, répondant à un ordre en fonction du temps égal à un, ont permis d'atteindre une constante de vitesse $k_{mono.}$ qui est égale à $2k_1$.

Nous voyons ainsi le très grand intérêt des études de chimiluminescence en réaction lente qui doivent permettre de préciser l'influence des réactions responsables de ces chimiluminescences sur la cinétique globale d'une réaction complexe.

IV - ANALYSE DES RESULTATS

Nous avons montré que la constante de vitesse de décomposition de l'oxyde azoteux généralement mesurée, avait une valeur double de la constante k_1 relative au processus d'initiation (1) :

$$\left.\begin{aligned} N_2O + N_2O &\xrightarrow{k_a} N_2O^* + N_2O \\ N_2O^* + N_2O &\xrightarrow{k_{-a}} N_2O + N_2O \\ N_2O^* &\xrightarrow{k_d} N_2 + O \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Les différentes théories des réactions pseudo-monomoléculaires que nous avons signalées (I-2-2) et qui essaient de rendre compte du comportement de k_1 lorsque la concentration initiale de réactif et la température varient, admettent que la décomposition se produit suivant un mécanisme de LINDEMAN représenté ci-dessus.

1°) INTERPRETATION DE H.S. JOHNSTON

L'étude la plus citée, sur la décomposition pseudo-monomoléculaire de N_2O est due à H.S. JOHNSTON (23). Nous rappelons l'expression de la constante de vitesse, en fonction de la concentration initiale de réactif N_2O, proposée par H.S. JOHNSTON :

$$k_{mono.} = -\frac{1}{[N_2O]}\frac{d[N_2O]}{dt} = \sum_i \frac{k_{a_i} \cdot k_{d_i} \cdot [N_2O]_o}{k_{-a_i} \cdot [N_2O]_o + k_{d_i}} \qquad (V\text{-}2)$$

i représente tous les états des molécules de N_2O excitées à des niveaux supérieurs à un certain seuil d'énergie. Pour obtenir des renseignements

sur k_{a_i}, k_{-a_i} et k_{d_i}, JOHNSTON est amené à faire des hypothèses sur l'importance relative de $k_{-a_i}\,[N_2O]_o$ et k_{d_i}.

Ainsi, dans le domaine des fortes concentrations $k_{-a}[N_2O]_o > k_d$ lui permet d'exprimer l'équation (V-2) sous la forme d'un développement limité :

$$k_H = \sum_i \frac{k_{a_i} \cdot k_{d_i}}{k_{-a_i}} - \sum_i k_{a_i} \cdot \left(\frac{k_{d_i}}{k_{-a_i}}\right)^2 \frac{1}{[N_2O]_o} + \sum_i k_{a_i} \cdot \left(\frac{k_{d_i}}{k_{-a_i}}\right)^3 \left(\frac{1}{[N_2O]_o}\right)^2 + \ldots$$

(V-3)

La variation de la constante de haute pression k_H avec $\frac{1}{[N_2O]_o}$ lui permet d'atteindre :

$k^{\infty} = \sum_i \frac{k_{a_i} \cdot k_{d_i}}{k_{-a_i}}$ constante de vitesse de réaction monomoléculaire

Ainsi, dans le domaine des faibles concentrations où $k_{-a_i}\,[N_2O]_o < k_{d_i}$, il écrit :

$$k_B = \left(\frac{k_{mono.}}{[N_2O]_o}\right) = \sum_i k_{a_i} - \sum_i k_{a_i} \cdot \left(\frac{k_{-a_i}}{k_{d_i}}\right)[N_2O]_o + \sum_i k_{a_i} \left(\frac{k_{-a_i}}{k_{d_i}}\right)^2 [N_2O]^2 + \ldots$$

(V-4)

La variation de $\frac{k_{mono.}}{[N_2O]_o}$ avec $[N_2O]_o$ donne : $k'_o = \sum_i k_{a_i}$ constante de vitesse du second ordre.

Nous remarquons que l'application de ce traitement peut ne pas être légitime si les mesures expérimentales ne sont pas réalisées dans les domaines de pression où les différents développements limités sont valables. Il faut, par ailleurs, noter que l'utilisation des développements limités est, par définition, une première approximation des variations envisagées.

2°) TRAITEMENT DE FISHBURNE ET EDSE - APPLICATION A NOS RESULTATS

Nous utiliserons le traitement envisagé par FISHBURNE et EDSE (27) qui écrivent aussi :

$$k_{mono.} = \frac{k_a [N_2O]_o}{1 + \frac{k_{-a}}{k_d} [N_2O]_o} \qquad (V\text{-}5)$$

En tenant compte, aussi, du fait que ($k_{mono.}$) mesuré est égal à deux fois ($k_{mono.}$) théorique, nous pouvons alors écrire (V-5) sous la forme :

$$\frac{k_{mono.}}{[N_2O]_o} = 2k_a - (\frac{k_{-a}}{k_d}) \times k_{mono.} \qquad (V\text{-}6)$$

Si la variation de $\frac{k_{mono.}}{[N_2O]_o}$ avec $k_{mono.}$ est linéaire, l'ordonnée à l'origine donne la valeur de $2k_a$ et la pente de la droite obtenue donne k_{-a} / k_d. Cette méthode ne fait appel à aucune hypothèse restrictive sur les domaines d'application en concentrations.

a) Détermination de k_a et $\frac{k_{-a}}{k_d}$

A partir des résultats obtenus pour $(\frac{dP}{dt})_o$ en fonction de P_o consignés dans le tableau V-14, nous avons calculé les variations de $\frac{k_{mono.}}{[N_2O]_o}$ avec $k_{mono.}$:

$$k_{mono.} = \frac{1}{a\,(q - 1)\,P_o} (\frac{dP}{dt})_o \text{ en } s^{-1}, \text{ avec } q = 1,5 .$$

Ces variations sont linéaires, aux erreurs d'expérience près, nous avons obtenu pour k_a et k_{-a} / k_d les résultats qui sont consignés dans le tableau V-17 où nous avons aussi porté la valeur calculée de :

$$k^{\infty} = \frac{k_a}{\frac{k_{-a}}{k_d}} .$$

Nous constatons que si k_a varie beaucoup avec la température, $\frac{k_{-a}}{k_d}$ est pratiquement indépendant de la température.

Cette dernière condition est nécessaire pour que, avec le mécanisme de réaction proposé pour la décomposition de N_2O, la loi d'affinité de A. PACAULT (17) s'applique convenablement sur la température.

T (°K)	906	937	967	991	1023	1050	1088	1111	1169
$\frac{10^3}{T}$ ($°K^{-1}$)	1,104	1,069	1,034	1,09	0,977	0,952	0,919	0,90	0,855
k_a	13 14,5	32,5 43	$1,15.10^{2}$ $1,40.10^{2}$	$2,2\ .10^{2}$ $2,75.10^{2}$	$4,2.10^{2}$ $6,3.10^{2}$	$14\ .10^{2}$ $19,5.10^{2}$	$3,5.10^{3}$ $3,8.10^{3}$	$6,3\ .10^{3}$ $7,7\ .10^{3}$	$2,2.10^{4}$ $2,7.10^{4}$
$10^{-5} \times (\frac{k_a}{k_d})$	0,88 1,20	0,71 1,30	0,90 1,3	0,6 1,1	0,6 1,8	0,46 1,3	0,9 1,2	0,8 1,2	0,5 1,18
k^{∞}	$12,1.10^{-5}$ $14,8.10^{-5}$	$3,3.10^{-4}$ $4,6.10^{-4}$	$10,7.10^{-4}$ $12,8.10^{-4}$	$2,5\ .10^{-3}$ $3,7\ .10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$ $7,3.10^{-3}$	$1,5.10^{-2}$ $3,0.10^{-2}$	$3,2.10^{-2}$ $3,9.10^{-2}$	$6,4\ .10^{-2}$ $4,45.10^{-2}$	$23\ .10^{-2}$ $44\ .10^{-2}$

- TABLEAU V-17 -

b) Variation de k_a et k^∞ avec la température

Nous avons représenté les variations de log k_a et log k^∞ avec $\frac{1}{T}$ sur les figures V-27 et V-28 ; nous obtenons, à partir des variations linéaires, le résultat suivant pour les dépendances de k_a et k^∞ avec la température.

$$k_a = 10^{15,3} \exp\left(-\frac{59400}{RT}\right) \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{et } k^\infty = 10^{10,85} \exp\left(-\frac{61300}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

Ce résultat est en excellent accord avec le résultat de H.S. JOHNSTON (23) obtenu pour k_a, à partir de l'ensemble des données tirées de la littérature concernant les travaux réalisés en système statique et à basse température. L'accord est aussi très bon avec les résultats obtenus par OLSCHEWSKI, WAGNER et TROE (20) lors de leur étude de la décomposition de N_2O en tubes de choc, autant pour k_a que pour k^∞, dans des domaines de concentration et de température totalement différents des nôtres.

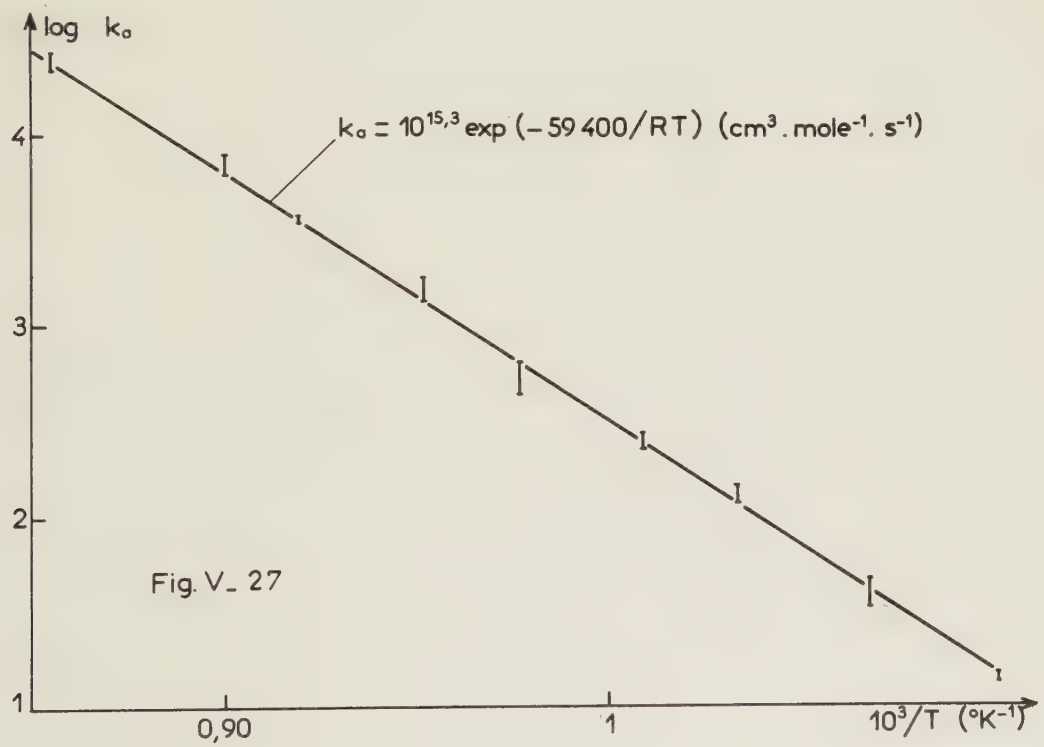


Fig. V- 27

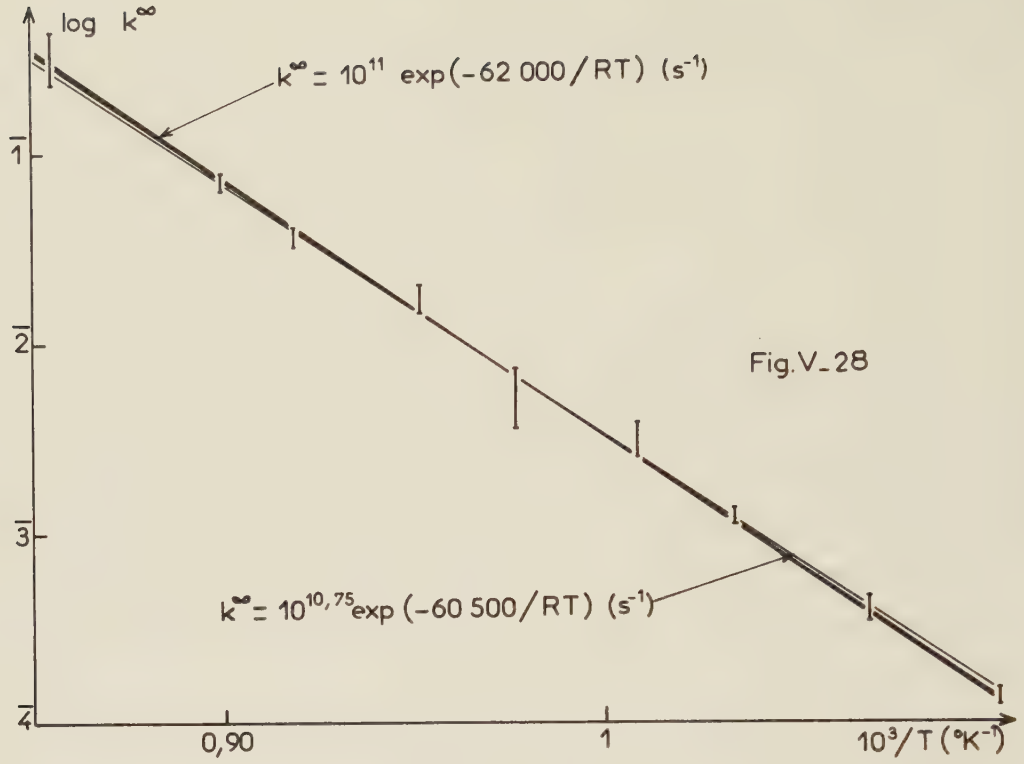


Fig.V-28

CONCLUSION

Nous trouvons une énergie d'activation de la décomposition de l'oxyde azoteux dans le domaine des basses pressions pratiquement constante, aussi bien à partir des variations de log k, de log k_a avec $\frac{1}{T}$, que de l'analyse phénoménologique.

L'expression de la loi de vitesse de décomposition de l'oxyde azoteux est de la forme :

$$v = A(T) \cdot [N_2O] \cdot f([N_2O]_o)$$

ou encore en explicitant la fonction $f([N_2O]_o)$ et A(T) :

$$v = A \cdot [N_2O] \cdot [N_2O]_o^{0,7} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$f([N_2O]_o) = [N_2O]_o^{0,7}$ est une représentation simplifiée et valable aux erreurs d'expérience près, de l'expression :

$$\frac{[N_2O]_o}{1 + A'(T)\ [N_2O]_o}$$

où A'(T) est pratiquement indépendant de la température.

La loi de vitesse peut aussi s'exprimer en fonction du degré d'avancement :

$$\xi = \frac{[N_2O]_o - [N_2O]}{[N_2O]_o}$$

alors :

$$[N_2O]_o \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = A(T) \cdot [N_2O]_o^{1,7} \cdot (1 - \xi)$$

Nous retrouvons là, la loi de vitesse proposée par BARRET (15) dans le cas simple de la décomposition d'un gaz à volume constant et en système fermé.

--- oOo ---

QUATRIEME PARTIE

VERIFICATION QUANTITATIVE DE LA THEORIE THERMIQUE DES EXPLOSIONS

- CHAPITRE VI -

THEORIE THERMIQUE DES EXPLOSIONS

--- oOo ---

La théorie du phénomène repose sur une idée de VAN'T HOFF (57), selon laquelle la condition pour qu'une explosion thermique se produise est qu'un équilibre thermique, entre le système réagissant et le milieu environnant, ne puisse plus se réaliser. Une première formulation de cette condition a été proposée par MALLARD et LE CHATELIER (18) et surtout TAFFANEL et LE FLOCH (58).

La formulation mathématique précise a été faite par SEMENOV (59), il obtint une expression reliant les différents paramètres de l'explosion (température et pression à la limite d'explosion), en supposant que les seules pertes de chaleur se font par conduction et que l'ensemble du milieu réagissant est à la même température.

De nombreux résultats expérimentaux vinrent infirmer cette dernière hypothèse, ce qui amena FRANK KAMENETZKI (11, 60) à développer sa théorie stationnaire de l'explosion thermique, à partir du travail de SEMENOV, mais en envisageant l'existence d'un gradient de température au sein du milieu réagissant.

Le bilan thermique s'établit ainsi en général :

$$\mathrm{div}_{\mathscr{V}} (\lambda \, \mathrm{grad}_{\mathscr{V}} T) + \rho \, \mathbb{C}_v \frac{\partial T}{\partial t} = q.v \qquad (\underline{VI-1})$$

où q.v est le débit dû à la réaction chimique (en $cal.cm^{-3}.s^{-1}$).

div (λ grad$_{\mathscr{V}}$ T) correspond aux pertes de chaleur par conduction, λ est la conductibilité thermique du milieu ($cal.cm^{-1}.s^{-1}.degré^{-1}$).

$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t}$ est la chaleur absorbée par le milieu pour élever sa température de T_o à T.

ρ est la "densité" du milieu réagissant (en $mole.cm^{-3}$)

C_v est la capacité calorifique molaire (en $cal.mole^{-1}.degré^{-1}$).

Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :

- On considère que l'élévation de température, avant l'explosion, est faible, relativement à la température des parois du réacteur T_o.

- La conductibilité thermique des parois est considérée comme infiniment grande (la température des parois reste constante).

- La vitesse de réaction suit une loi du type de celle d'ARRHENIUS $v = A.\ f(c).\ \exp\ (-\frac{E}{RT_o})$.

La relation générale de bilan thermique n'a jamais reçu de solution, aussi, de nombreux auteurs ont cherché à la simplifier pour en faciliter la résolution.

I - THEORIE STATIONNAIRE DES EXPLOSIONS THERMIQUES

FRANK KAMENETZKI résoud l'équation relative à l'état stationnaire ; il considère, d'autre part, que λ est indépendant de la température :

$$\lambda \nabla^2 T = + q\ .\ A\ .\ \exp\ (-\frac{E}{RT_o}) \qquad (VI-2)$$

Si on néglige la consommation des réactifs avant l'explosion (ordre zéro de la réaction chimique), l'intégration de cette équation est simplifiée par le changement de variables suivant :

$$\theta = E\ (T - T_o)\ /\ RT_o^{\,2}$$

$$z = x\ /\ r_o$$

θ et z sont alors des grandeurs sans dimension.

Les constantes d'intégration correspondent aux conditions limites, fixées par la situation physique dans le milieu réagissant et la géométrie de l'enceinte réactionnelle :

$\theta = 0$ quand $z = 1$

$\frac{d\theta}{dz} = 0$ quand $z = 0$ (maximum au centre).

FRANK KAMENETZKI aboutit à la relation :

$$\delta = \frac{q}{\lambda} \cdot \frac{E}{RT_o^2} r_o^2 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_o}\right)$$

L'explosion se produit lorsque δ dépasse une valeur critique δ^* qui dépend de la géométrie du réacteur.

- Réacteur cylindrique de longueur infinie :

$$\delta^* = 2{,}00 \qquad \theta = 1{,}37$$

ΔT étant l'échauffement maximum qui se produit avant l'explosion du milieu réagissant :

$$\Delta T = (T - T_o) = 1{,}37 \cdot \frac{RT_o^2}{E}$$

- Réacteur cylindrique de longueur finie :

On montre que :

$$\delta^* = 2{,}00 + 0{,}843 \left(\frac{d}{L}\right)^2$$

d = diamètre du réacteur
L = longueur du réacteur

II - THEORIE NON STATIONNAIRE DES EXPLOSIONS THERMIQUES

On a montré que l'erreur commise dans le calcul des conditions critiques est faible lorsque l'on néglige les effets de la consommation des réactifs, si l'auto-chauffage des réactifs est important, c'est-à-dire que q / C_v est de l'ordre de 10^2 à 10^3.

FRANK KAMENETZKI a rendu compte de l'influence de cette consommation des réactifs sur la valeur de δ et de ΔT :

$$\delta = \delta_o \left[1 + 1{,}39 \left(\frac{n \cdot C_v \cdot RT_o^2}{q \cdot E}\right)^{2/3}\right]$$

où δ_o = valeur de δ lorsqu'on ne tient pas compte de la consommation des réactifs.

n = ordre global de la réaction.

L'élévation de température pré-explosive maximum sera :

$$\Delta T = 1,37 \frac{RT_o^2}{E} + 1,39 \frac{RT_o^2}{E} \left(\frac{n.C_v.RT_o^2}{q.E}\right)^{2/3}$$

Il semblerait qu'actuellement l'expression permettant la meilleure prévision des résultats expérimentaux est celle de THOMAS (61) :

$$\delta = \delta_o \left[1 - 2,85\left(\frac{n.C_v.RT_o^2}{q.E}\right)^{2/3}\right]^{-1}$$

III - CONDITIONS CRITIQUES D'EXPLOSION

Différents auteurs (62, 63) ont constaté que les variations de l'élévation de température des gaz, ΔT, avec le temps, suivaient à peu près les variations de la vitesse de la réaction lente.

GRAY et LEE (64) ont mesuré ΔT au centre d'un réacteur, cette variation est représentée sur la figure VI-29.

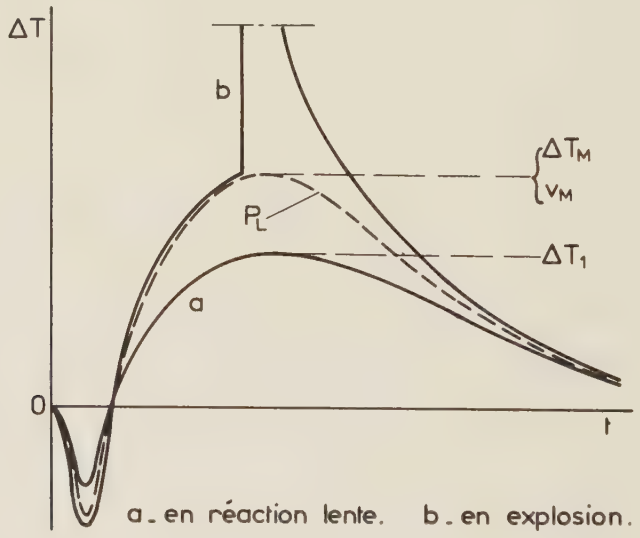


Fig.VI_29

On appelle "pression limite" P_L, la pression initiale qui est telle que la valeur, v_M, de la vitesse de réaction au moment de son maximum ait la valeur limite supérieure pour laquelle on peut encore trouver une solution à l'équation de bilan thermique. On appelle T_M la valeur de la température au moment où la vitesse est v_M.

On est ainsi amené à écrire l'équation de bilan thermique correspondant aux conditions critiques. On a alors le système d'équations :

$$\begin{cases} V \cdot \rho_M \cdot (C_v)_M \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)_M + \chi_M \cdot S\,(T_M - T_o) = Vq \cdot v_M \\ \left(\frac{dv}{dt}\right)_M = 0 \\ v_i = f([X]_i) \text{ (loi de concentration) quand } T = T_M \end{cases} \qquad (VI\text{-}3)$$

$\chi_M \cdot S\,(T_M - T_o)$ = perte de chaleur du milieu réagissant vers l'environnement, selon une loi de NEWTON.

où χ_M est un coefficient de transfert de chaleur entre le milieu et les parois ($cal.cm^{-2}.s^{-1}.degré^{-1}$).

$$\chi_M = 5{,}4\,\frac{\lambda_M}{d}$$

λ_M = conductibilité du mélange
d = diamètre du réacteur

Remarque :

Il est un point essentiel de la théorie thermique des explosions que l'on peut discuter, comme l'ont d'ailleurs déjà fait de nombreux auteurs, c'est l'expression de la vitesse de réaction v_M conduisant à l'explosion, qui doit être introduite dans l'équation de bilan.

Nous avons vu que toutes les relations entre les conditions critiques dépendent de cette expression, aussi, il semble plus rigoureux de la déterminer expérimentalement dans le domaine de réaction lente pour l'utiliser ensuite dans le cadre des différentes théories.

IV - MISE EN EQUATION GENERALE

1°) DETERMINATION DE L'EQUATION GENERALE DE BILAN THERMIQUE

La résolution du système d'équations que nous venons d'écrire peut toutefois être réalisée dans le cas général où la loi de vitesse de la réaction complexe envisagée peut s'écrire sous la forme simple approchée :

$$v = A\,(T) \cdot f\,([X]_i)$$

et, en explicitant davantage :

$$A(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$f([X]_i) = [X]^n$$

où X est la concentration courante et n l'ordre global "en fonction du temps" de la réaction de décomposition d'un composé X. On a alors à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} v_t = T_M = A \cdot [X]_M^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_M}\right) \\ \left(\frac{dv}{dt}\right)_{t = T_M} = 0 \\ V \cdot \rho_M \cdot (C_v)_M \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)_M + \chi_M \cdot S(T_M - T_o) = V \cdot q \cdot v_M \end{cases}$$

Comme les diagrammes d'explosion donnent toujours les variations de la pression limite d'explosion en fonction de la température des parois du réacteur, nous exprimerons la vitesse en fonction de la pression et de la température :

$$v = -\frac{d}{dt}\left(\frac{P}{RT}\right) = A \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{T = T_M} = 0$ permet de calculer $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T = T_M} = \dfrac{n \cdot v_M}{\frac{E}{RT_M^2} \cdot \frac{P_M}{RT_M}}$

L'équation de bilan thermique devient alors :

$$v_M \left[q - \frac{\rho_M \cdot (C_v)_M \cdot n}{\frac{P_M}{RT_M} \cdot \frac{E}{RT_M^2}} \right] = \chi_M \frac{S}{V} \cdot (T_M - T_o) \qquad (\underline{VI-4})$$

par ailleurs on a :

$$\rho_M = \frac{P_M}{RT_M} = \frac{1}{RT_M} \frac{P_M}{x_M}$$

en désignant par x_M la fraction molaire du composé X au moment où la vitesse est v_M.

On connait aussi la pression partielle du composé X à ce moment grâce à la relation proposée par R. BEN AIM (66), SEMENOV (10) et BLANQUET (67).

$$p_M = \left(\frac{n}{n+1}\right) P_o$$

où n est l'ordre de la réaction. Cette relation exprime l'importance de la consommation de réactif à l'instant considéré. Il s'ensuit que :

$$A \cdot p_M^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_M}\right) \left[q - \frac{(C_v)_M \cdot n \cdot RT_M^2}{E \cdot x_M}\right] = \chi_M \cdot \frac{S}{V} \cdot (T_M - T_o)\,(RT_M)^n$$

Lorsque l'on remplace p_M par sa valeur en fonction de P_o, on obtient :

$$A \cdot P_o^n \cdot \left(\frac{n}{n+1}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_M}\right) \left[q - \frac{(C_v)_M \cdot n \cdot RT_M^2}{E \cdot x_M}\right] = \chi_M \cdot \frac{S}{V} (T_M - T_o)(RT_M)^n$$

(VI-5)

Nous admettons, comme FRANK KAMENETZKI (60) que :

$$T_M - T_o = (\Delta T)_M = \frac{RT_o^2}{E}\left[1{,}37 + 1{,}39\left(\frac{n \cdot (C_v)_M \cdot RT_o^2}{q \cdot E}\right)^{2/3}\right] \qquad (VI-6)$$

soit :

$$T_M = T_o\,(1 + u)$$

avec :

$$u = \frac{RT_o}{E}\left[1{,}37 + 1{,}39\left(\frac{n \cdot (C_v)_M \cdot RT_o^2}{q \cdot E}\right)^{2/3}\right]$$

La seule température mesurée avec précision est celle des parois du réacteur T_o, supposée constante au cours du processus conduisant à l'explosion. Nous allons exprimer les variations de P_o aux conditions critiques en fonction de T_o, cette opération nécessite quelques approximations que nous énonçons maintenant et qui conduisent à une théorie thermique simplifiée.

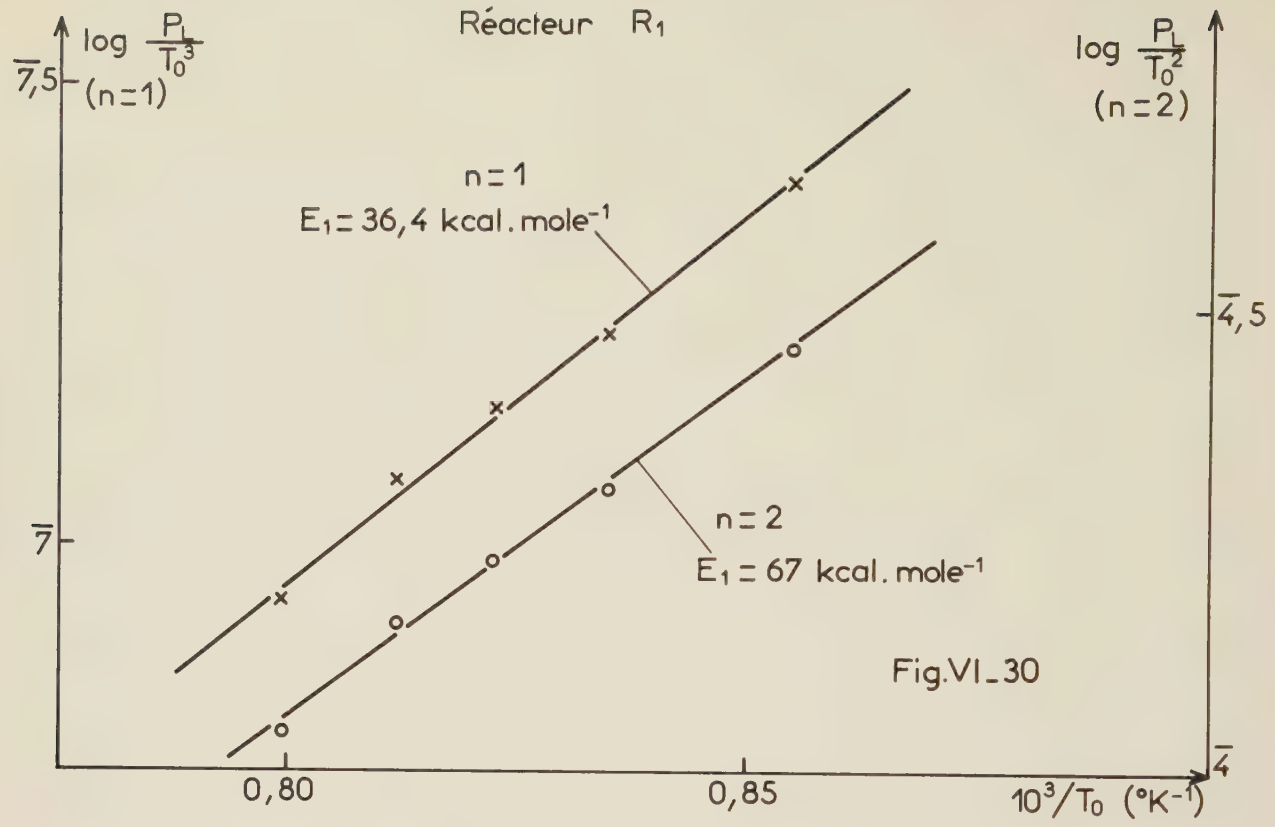


Fig.VI_30

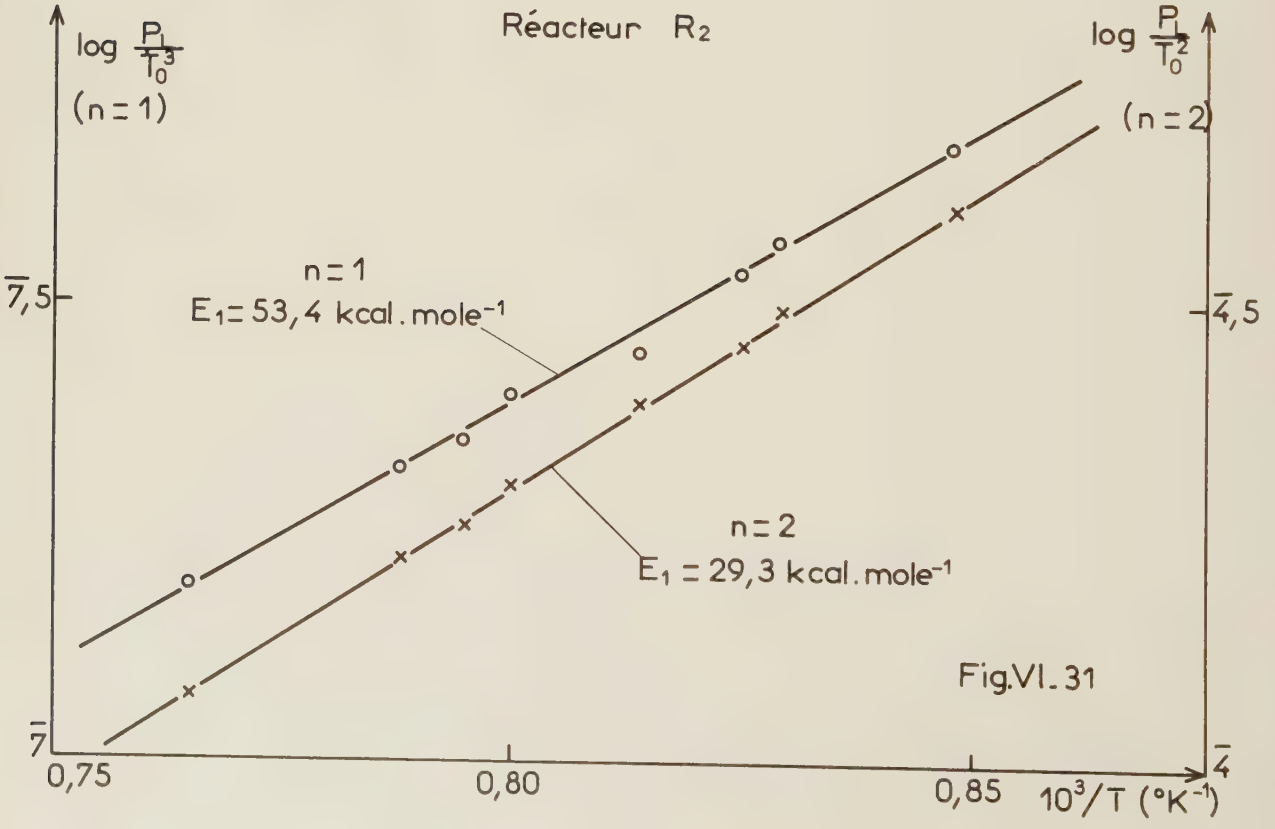


Fig.VI_31

2°) THEORIE THERMIQUE SIMPLIFIEE

TIPPER (68) montre les différentes dépendances de k avec la température, relations plus ou moins compliquées entre $k_{(T_M)}$ et $k_{(T_o)}$. On a toujours $k_{(T_M)} = k_{(T_o)} \cdot f(\theta)$ où :

$$\theta = \frac{E}{RT_o} \left(\frac{T_M - T_o}{T_o}\right)$$

Si, dans l'équation (IV-5), nous remplaçons :

T_M par $T_o (1 + u)$

$(T_M - T_o)$ par $u\, T_o$

$\exp\left(-\frac{E}{RT_M}\right)$ par $\exp\left(-\frac{E}{RT_o}\right) \times f(\theta)$

l'équation (IV-5) s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{P_o^n}{T_o^{n+2}} = K \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_o}\right) \qquad \text{(VI-7)}$$

avec :

$$K = \frac{\chi_M \cdot S \cdot \left(\frac{u}{T_o}\right) \left[R (1 + u)\right]^n}{A \cdot V \cdot \left[\frac{n}{n+1}\right]^n \cdot f(\theta) \cdot \left[q - \frac{n \cdot (C_v)_M \cdot RT_M^2}{E \cdot x_M}\right]}$$

Si, en première approximation, on considère le terme K comme indépendant de la température, nous pouvons utiliser l'expression (VI-7) pour rendre compte des variations des pressions limites P_o avec la température T_o du réacteur et obtenir des renseignements sur les valeurs de n et E de la réaction conduisant à l'explosion.

3°) APPLICATION A LA DECOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'OXYDE AZOTEUX

Nous avons étudié les variations de $\log \frac{P_o^n}{T_o^{n+2}}$ en fonction de $\frac{1}{T_o}$ pour les résultats portés dans le tableau III-2, en donnant à n les valeurs un et deux successivement.

Nous avons porté, dans les figures VI-30 et VI-31 les variations de :

$$\log \frac{P_L}{T_o^3} = f\left(\frac{1}{T_o}\right) \qquad \text{et} \qquad \log \frac{P_L}{T_o^2} = f\left(\frac{1}{T_o}\right),$$

les études de limites d'explosion étant effectuées dans le réacteur R_1 ou dans le réacteur R_2.

Nous constatons que toutes les variations sont quasi-linéaires et permettent de calculer une énergie d'activation E ; nous obtenons les résultats suivants :

avec R_1 $\begin{cases} n = 1 & E = 36,4 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ n = 2 & E = 67 \text{ kcal.mole}^{-1} \end{cases}$

avec R_2 $\begin{cases} n = 1 & E = 29,3 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ n = 2 & E = 53,4 \text{ kcal.mole}^{-1} \end{cases}$

Nous pouvons expliquer les différentes valeurs de E obtenues avec les réacteurs R_1 et R_2 par l'influence du volume mort sur la vitesse de réaction signalée par P.J. ROBINSON (16).

En effet, avec R_1, le volume mort a été évalué à 6 % environ du volume du réacteur, alors qu'avec R_2 il était de 35 % environ. L'influence est d'autant plus importante que la température est plus élevée et a pour effet d'augmenter P_o^n, soit d'augmenter du même coup $\frac{P_o^n}{T_o^{n+2}}$ et de faire diminuer la pente de $\log \frac{P_o^n}{T_o^{n+2}} = f\left(\frac{1}{T_o}\right)$.

Cette étude nous donne une idée de l'importance de l'influence du volume mort sur les résultats obtenus par application de la théorie thermique des explosions.

Si nous fixons l'énergie d'activation $E_1 = 59$ kcal.mole^{-1}, nous obtenons (avec R_1) : $n \simeq 1,7$, résultat en accord avec l'ensemble des résultats de la cinétique de réaction lente.

4°) EFFET DE LA DILUTION

Nous avons montré que la loi de vitesse de décomposition de l'oxyde azoteux s'écrit sous la forme simple :

$$v = k \cdot [N_2O]_o^{n-1} \cdot [N_2O]^{n'}$$

où n est "l'ordre vrai" de la réaction,

$n' = 1$ est "l'ordre en fonction du temps"

k est la constante de vitesse $\qquad k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

Dans ces conditions, on détermine :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T=T_M} = \frac{v_M}{P_{M'\,N_2O}\,\frac{E}{RT_o^2}\left[\frac{E}{RT_M} - (n-1)\right]}$$

et on obtient l'expression générale de l'équation de bilan thermique suivante :

$$A.P_o^n.\left(\frac{n'}{n'+1}\right).\exp\left(-\frac{E}{RT_M}\right)\left[q - \frac{(C_v)_M \cdot T}{\chi_M\left[\frac{E}{RT_M} - (n-1)\right]}\right] = \chi_M.\frac{S}{V}(T_M - T_o)(RT_M)^n$$

(VI-8)

J. BONNEFOIS (51) a étudié les variations des conditions critiques d'explosion de l'oxyde azoteux par addition de gaz considérés comme "diluants" : hélium, azote, argon, ce qui revient à modifier les valeurs de χ_M et de C_v principalement. A titre comparatif, il a fait aussi des mesures sur des mélanges N_2O - NO, sachant, par ailleurs (69), que NO ne pouvait être considéré comme un simple diluant. Les résultats obtenus montrent que, dans tous les cas étudiés, la pression partielle P_o de N_2O, à la limite d'explosion, diminue quand la teneur en diluant augmente.

Il est alors difficile de raisonner de manière qualitative. En effet, si le gaz diluant contribue à l'évacuation, vers les parois, de la chaleur produite chimiquement, à ne considérer que cet effet, la grandeur essentielle est la conductivité du mélange λ_M, qui ne dépend, elle-même, que peu de la pression. On est ainsi amené à prévoir une élévation de la pression limite quand le mélange (N_2O + additif) conduit mieux la chaleur que N_2O seul, cela devrait se produire avec He et NO, mais non avec N_2 et Ar.

Mais, par ailleurs, le gaz diluant consomme des calories pour son propre chauffage, pendant que la température du milieu croît. Si la pression limite est P_o quand on opère avec N_2O seul, à cette même pression P_o de N_2O, mais avec l'additif, la capacité calorifique du mélange ne peut être que plus grande, ce qui doit se traduire par le relèvement des pressions limites. Cet effet doit croître dans le même sens que les capacités calorifiques molaires C_v, donc suivant la séquence He ou Ar, N_2, NO. En fait, il y a compétition entre ces deux phénomènes, aussi, seule une étude quantitative peut nous donner quelques précisions.

a) Calcul numérique

Pour vérifier quantitativement la validité de la relation (VI-8), il est nécessaire de connaître plusieurs grandeurs lorsque $T = T_M$; ce sont : T_M, $(\mathbb{C}_v)_M$, x_{M,N_2O} , q et λ_M. Ce travail est réalisé à une seule température $T_o = 1173°K$.

1 - Calcul de T_M

L'utilisation de la relation (VI-6) suppose connue la valeur de la capacité calorifique $\mathbb{C}_v$, donc aussi de la composition du mélange au moment considéré. Si on limite la précision à la première décimale, on peut confondre la capacité calorifique du mélange, à la température T_M, avec celle $(\mathbb{C}_v)_{T_o}$ du mélange, à la température T_o.

Dans le calcul de la composition du mélange, soient des fractions molaires $x_{M,i}$; les gaz i sont les différents gaz composant le mélange à $T = T_M$ quand le processus devient explosif. On connaît le degré d'avancement ξ_M à ce moment en faisant $n' = 1$ dans la relation $\xi_M = \frac{1}{n' + 1}$ proposée par R. BEN AIM (66).

La composition du mélange, à tout moment, peut elle-même se déduire de l'équation de la réaction de décomposition écrite sous la forme :

$$2\ N_2O \rightarrow (2 - z)\ N_2 + (1 - z)\ O_2 + 2\ zNO$$

Si on a un mélange initial $(aN_2O + bY)$, Y désignant le diluant, les fractions molaires s'écrivent :

$$x_{M,\ N_2O} = \frac{2\ a\ (1 - \xi_M)}{a\ (2 + \xi_M) + 2b}$$

$$x_{M,\ N_2} = \frac{a\ \xi_M\ (2 - z)}{a\ (2 + \xi_M) + 2b}$$

$$x_{M,\ O_2} = \frac{a\ \xi_M\ (1 - z)}{a\ (2 + \xi_M) + 2b}$$

$$x_{M,\ NO} = \frac{2a\ .\ \xi_M\ .\ z}{a\ (2 + \xi_M) + 2b}$$

$$x_{M,\ Y} = \frac{2\ b}{a\ (2 + \xi_M) + 2b}$$

Pour z, nous prenons les valeurs tirées des travaux de BRINER, MEINER et ROTHEN (37), soit à $T_o = 1173°K$, $z = 0,04$.

La quantité de chaleur produite par la réaction a été calculée (51) en utilisant l'équation de bilan écrite ci-dessus, à $T_o = 1173°K$, $q = 22377$ cal.mole^{-1}.

2 - Calcul des λ_m - Conductibilité thermique des mélanges.

Au cours d'une discussion sur la précision des expressions donnant la conductibilité thermique d'un mélange, GRAY et WRIGHT (70) ont constaté que la formule semi-empirique de LINDSAY et BROMLEY (71) :

$$\lambda_{mél.} = \sum_i \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{i \neq j} A_{ij} \frac{x_j}{x_i}}$$

donne, le plus souvent, un excellent résultat à l'intérieur d'un domaine d'application remarquablement vaste. Elle présente l'avantage de s'étendre à des mélanges à n composants, moyennant toutefois une augmentation relativement importante de la complexité des calculs.

Dans l'expression de $\lambda_{mél.}$, on trouve les termes suivants :

$$A_{ij} = \frac{1}{4}\left\{1 + \left[\frac{\eta_i}{\eta_j} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{3/4} \cdot \frac{T + S_i}{T + S_j}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^2 \frac{T + S_{ij}}{T + S_i}$$

$S_{ij} = (S_i S_j)^{\frac{1}{2}}$ cas de corps i et j non polaires, S = constante de SUTHERLAND.

$S_{ij} = 0,733 (S_i S_j)^{\frac{1}{2}}$ cas de corps i et j polaires

x_i, x_j = fractions molaires des corps i et j.

M_i = masse molaire du corps i.

La constante de SUTHERLAND, S, est obtenue à partir de la formule de SUTHERLAND (73) où intervient la viscosité du corps envisagé :

$$\frac{\eta_i}{\eta_{oi}} = \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2} \left(\frac{S + 273}{S + T}\right)$$

Mélanges	P_o	x_{M,N_2O}	x_{M,N_2}	x_{M,O_2}	$x_{M,NO}$	$x_{M,Y}$	$(C_v)_{T_o}$	(T_M-T_o)	$10^3.\lambda_M$	$10^{-22}.K'$	$*10^{-14}.A$	$\Delta A/A$
N_2O seul	375	0,400	0,392	0,192	0,016		8,3	68	0,20	4,81	4,0	0
9 N_2O + 1 He	369	0,367	0,360	0,176	0,014	0,089	7,9	68	0,22	4,82	4,6	0,13
7 N_2O + 3 He	360	0,283	0,292	0,146	0,012	0,255	7,6	68	0,27	4,87	5,9	0,42
5 N_2O + 5 He	350	0,222	0,218	0,107	0,009	0,444	6,0	67	0,34	4,89	7,9	0,81
9 N_2O + 1 A	365	0,367	0,360	0,176	0,014	0,089	7,9	68	0,19	4,82	4,0	0
7 N_2O + 3 A	342	0,283	0,292	0,146	0,012	0,255	7,6	68	0,18	4,88	4,3	0,05
9 N_2O + 1 N_2	369	0,367	0,456	0,176	0,014		8,2	68	0,20	4,83	4,2	0,03
7 N_2O + 3 N_2	353	0,283	0,538	0,146	0,012		7,5	68	0,20	4,87	4,5	0,10
9 N_2O + 1 NO	311,5	0,367	0,360	0,176	0,103		8,2	68	0,20	4,83	5,6	0,29
7 N_2O + 3 NO	227	0,283	0,292	0,146	0,267		7,7	68	0,20	4,88	9,6	0,67

* A est exprimé en $(mole^{-1}.cm^3)^{0,7}.s^{-1}$

- TABLEAU VI-19 -

η_i = viscosité des corps i à la température T choisie

η_{oi} = viscosité des corps i à 0°C.

b) Résultats du calcul

Pour effectuer ces différents calculs, nous avons utilisé les données concernant C_{vi}, λ_i, η_i à T = 1173°K et η_{oi}, relatives auc corps purs, tirées des tables de SVEHLA (72), consignées dans le tableau VI-18.

		N_2O	N_2	O_2	NO	He	Ar
C_{vi}	T_o = 1173°K	11,6	6	6,5	6,4	3	3
$10^6.\lambda_i$	T_M = 1241°K	202	189	212	207	907	117
$10^6.\eta_i$	T_M = 1241°K	468	458	553	521	487	622
$10^6.\eta_{oi}$	273°K	136	166	191	177	185	213

- TABLEAU VI-18 -

C_{vi} en cal.mole^{-1}.degré$^{-1}$
λ_i en cal.cm^{-1}.degré$^{-1}$.s^{-1}
η_i en poise
} Valeurs tirées des Tables de SVEHLA (72)

Les calculs de λ_M, K' et A sont faits avec une valeur de T_M constante (1241°K).

Avec $\chi_M \frac{S}{V} = 5,4 \frac{\lambda_M}{r^2}$

r = 2 cm
E = 59 000 cal.mole^{-1}
(n-1) = 0,7
q = 22 377 cal.mole^{-1}

Les résultats obtenus pour les différents mélanges étudiés sont rassemblés dans le tableau VI-19.

c) Discussion

Le facteur de fréquence A, calculé à partir de la relation (VI-8), devrait ne dépendre ni de la composition des mélanges

étudiés, ni de la température. D'autre part, on devrait retrouver sa valeur connue par ailleurs, par les mesures cinétiques habituelles.

1 - Peut-on considérer qu'à la précision des mesures, A ne varie pas avec la composition ?

Nous écrivons A de manière à faire apparaître le terme que nous atteignons par la mesure P_o, la grandeur que nous voulons modifier par addition d'un diluant : λ_M et un coefficient K' sur lequel la composition du mélange agit par l'intermédiaire de C_v, T_M et x_M.

$$A = K' \cdot \frac{\lambda_M}{P_o^{0,7}}$$

avec :

$$K' = \frac{10,8\ (T_M - T_o)\ (RT_M)^{1,7} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_M}\right)}{r^2 \left[q - \frac{(C_v)_M \cdot T_M}{x_{M,\,N_2O} \left[\frac{E}{RT_M} - (n-1) \right]} \right]}$$

L'examen du tableau de résultats montre que l'expression de K' varie très peu (au plus de 1,7 %) pour l'ensemble des mélanges étudiés. Ce résultat s'explique par le fait que les $(C_v)_M$ et $x_{M,\,N_2O}$ varient dans le même sens et sensiblement de la même manière, tandis que T_M reste pratiquement constant pour les différents mélanges.

Pour savoir si A reste constant quand la composition varie, il suffit de voir si la variation de A, obtenue à partir des variations effectives de λ_M et P_o, reste nulle.

On peut écrire :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta K'}{K'} + \frac{\Delta \lambda_M}{\lambda_M} - 1,7\ \frac{\Delta P_o}{P_o}$$

Le calcul de $\frac{\Delta A}{A}$, pour les différentes compositions, est effectué de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta A = A_y - A \\ \Delta K' = K'_y - K' \\ \Delta \lambda_M = \lambda_{My} - \lambda_M \\ \Delta P_o = P_{o,y} - P_o \end{array} \right\}$$

où A_y est le facteur de fréquence obtenu en présence de diluant.

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{(K'_y - K')}{K'} + \frac{(\lambda_{M,y} - \lambda_M)}{\lambda_M} + 1,7\ \frac{(P_o - P_{o,y})}{P_o}$$

Dans tous les cas, $\frac{\Delta A}{A}$ est positif ou nul, nous pouvons donc en conclure que, pour tous les mélanges envisagés, le diluant ne se comporte jamais comme un inerte.

Ce résultat, obtenu à partir de l'exploitation des mesures de limites d'explosion de la décomposition de l'oxyde azoteux, est à rapprocher des résultats obtenus par KAUFMAN, GERRI et BOWMAN (44) qui étudièrent l'influence de diluants tels que He, A_r N_2 et O_2 sur les vitesses initiales de décomposition de N_2O et de formation de NO, ainsi que de ceux obtenus par LINDARS et HINSHELWOOD (43) qui étudièrent l'influence de l'addition de NO sur la vitesse de décomposition de N_2O.

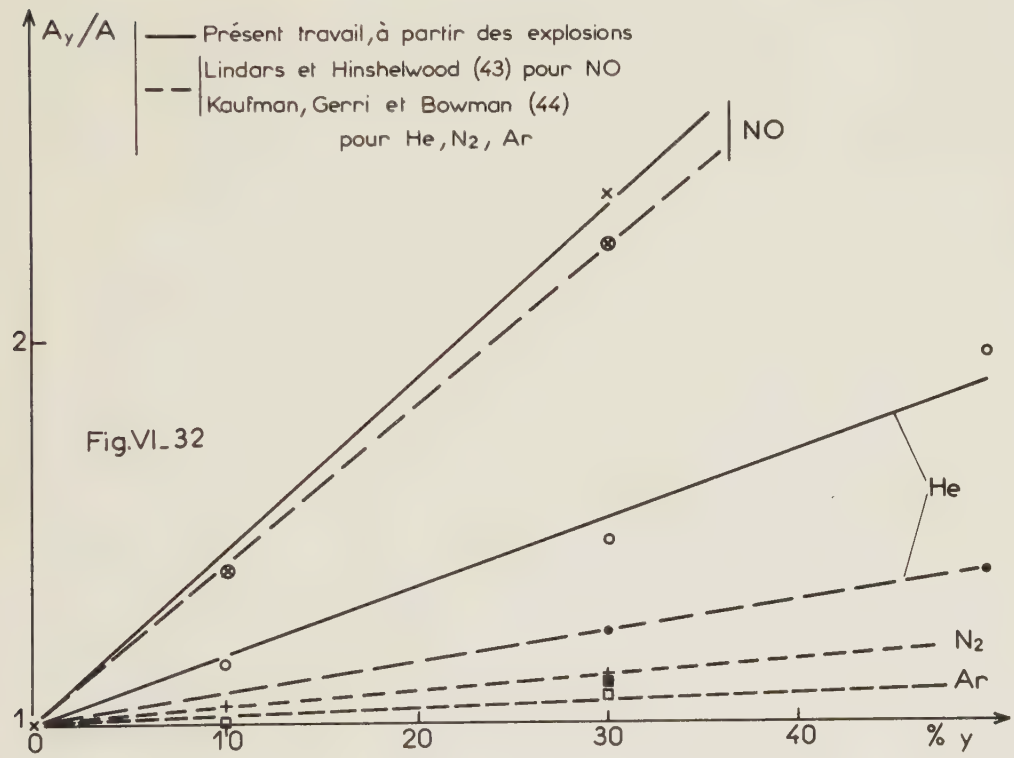


Fig.VI_32

Nous portons, sur la figure VI-32, les rapports de $\frac{A_y}{A}$, soit de A avec diluant sur A, obtenus par ces différents auteurs et à partir de nos résultats. On peut noter le bon accord entre les différents résultats, sauf pour l'hélium où nous observons des valeurs nettement plus grandes à partir de nos résultats.

2 - Comparaison de A obtenu par vérification de la théorie thermique et à partir des mesures cinétiques.

Dans notre étude de la réaction de décomposition lente de N_2O, nous avons déterminé une valeur du facteur de fréquence $A = 10^{14,3}$ pour une énergie d'activation $E = 60\ 000$ cal. $mole^{-1}$. Nous remarquons que nous obtenons, à partir de l'étude sur la limite d'explosion, une valeur voisine pour le facteur de fréquence. En effet, pour $E = 59\ 000$ cal.$mole^{-1}$, $A = 10^{14,6}$. Le facteur de fréquence A est toujours exprimé en $(cm^3.mole^{-1})^{0,7}.s^{-1}$.

CONCLUSION

Il apparait, en définitive, que, dans le cas de la décomposition de l'oxyde azoteux, la théorie thermique est convenablement vérifiée, elle permet de prévoir, avec une bonne précision, les limites d'explosion et même, de manière générale, d'obtenir des renseignements sur des phénomènes secondaires comme l'influence de la dilution.

--- oOo ---

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION GENERALE

- CHAPITRE VII -

ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS

--- oOo ---

L'ensemble de résultats que nous avons obtenus pour la décomposition de l'oxyde azoteux, aussi bien pour la réaction de décomposition pseudo-monomoléculaire que pour la chimiluminescence observée au cours de la décomposition, nécessite une analyse détaillée en les comparant aux résultats partiels déjà obtenus par différents chercheurs.

I - CHIMILUMINESCENCE PRODUITE AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE N_2O

Nous pensons que la chimiluminescence observée, dans le visible, au cours de la décomposition de N_2O, ne peut être attribuée exclusivement à la réaction :

$$O + NO \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$

comme l'on fait KAUFMAN, GERRI et BOWMAN (44). En effet, le spectre d'émission que nous avons obtenu ne peut être assimilé au spectre d'émission de la chimiluminescence de NO_2^* caractérisé récemment par FONTJIN, MEYER et SHIFF (65). L'étude cinétique que nous avons réalisée confirme l'hypothèse (52), selon laquelle l'émission est principalement liée à l'étape suivante du mécanisme réactionnel :

$$O + N_2O \longrightarrow \begin{cases} N_2 + O_2 \\ 2\ NO \end{cases} \qquad (2)$$

L'hypothèse d'une émission liée à la réaction de recombinaison :

$$O + O + M \rightarrow O_2^* + M \rightarrow O_2 + h\nu$$

peut aussi être envisagée, mais elle n'a pas été retenue.

Un point important de notre étude cinétique est le résultat obtenu par la mesure de I_M et du temps τ_M correspondant au maximum de l'émission en réaction lente.

D'après notre hypothèse :

$$I_M = a.k_1 \left[N_2O\right]_M \qquad \text{et} \qquad \tau_M = \frac{1}{2\ k_2 \left[N_2O\right]_M}$$

Le moment où l'émission est maximale correspondrait à l'instant où $[O]$ est stationnaire.

Nous avons montré que $(I_M)_{mesuré} = d.P_o$ et $(\tau_M)_{mesuré} = b.P_o^{-1}$. Or :

$$\left[N_2O\right]_M = \left[N_2O\right]_o \times (1 - \xi_M)$$

ξ_M = degré d'avancement de la réaction au maximum d'émission.

Donc, dès que la température est suffisamment élevée pour que $\left[N_2O\right]_M$ ne puisse plus être assimilé à $\left[N_2O\right]_o$, nous devons remplacer $(I_M)_{mes.}$ et $(\tau_M)_{mes.}$ par $(I_M)_{mes.}\ (1 - \xi_M)$ et $(\tau_M)_{mes.}\ /\ (1 - \xi_M)$.

Nous pouvons ainsi expliquer l'observation de KAUFMAN, GERRI et BOWMAN (44) qui trouvaient, à partir de la relation de $\log I_M$ avec $\frac{1}{T}$, une énergie d'activation variant entre 60 et 68 kcal.mole^{-1} lorsque la température augmentait.

De notre côté, connaissant les valeurs de ξ_M au maximum de l'émission, nous pouvons corriger les résultats obtenus en IV-4-2, ce qui nous permet d'obtenir une valeur de E_2 comprise entre 25 et 32 kcal. mole^{-1} environ. Il est sûr que si nous augmentons notablement le nombre de mesures de τ_M, nous pouvons espérer obtenir la valeur de E_2 avec une excellente précision.

A partir d'une valeur moyenne $\bar{E}_2 = 28{,}5$ kcal.mole^{-1}, nous obtenons un facteur de fréquence de l'ordre de $10^{11,5}.s^{-1}$, valeur légèrement plus faible que celle généralement admise (77) pour la réaction entre O et N_2O.

Nous retrouvons un facteur de fréquence du même ordre de grandeur que ceux obtenus par KAUFMAN, GERRI et BOWMAN (44) et une énergie d'activation en accord avec les estimations les plus récentes (77).

La variation, avec la température, de la constante de vitesse k_2 de l'étape (2),

$$O + N_2O \xrightarrow{k_2} \begin{cases} N_2 + O_2 \\ 2\ NO \end{cases}$$

que nous pensons la plus probable, compte tenu de l'ensemble de nos résultats serait :

$$k_2 = 10^{11,5} \exp\left(-\frac{28\ 500}{RT}\right) \ (cm^3.mole^{-1}.s^{-1})$$

avec : $E_2 = 28,5 \pm 3,5$ kcal.mole^{-1}.

II - REACTION PSEUDO-MONOMOLECULAIRE

Nous avons déjà montré, lors de l'analyse de nos résultats sur les variations des constantes de vitesse k_a et k_{-a} / k_d, dans quelles conditions JOHNSTON (23) obtient des renseignements sur ces valeurs. Il utilise l'hypothèse de base de la théorie des réactions monomoléculaires de RICE-RAMSPERGER-KASSEL, selon laquelle chaque collision d'une molécule activée implique une redistribution d'énergie et, ainsi, la perte d'une molécule activée, qui conduit aux résultats suivants :

k_{-a_i} = Z (nombre de collisions constant $\simeq 10^{14}$ cm^3.mole^{-1}.s^{-1} pour des molécules simples).

$k_{a_i} = Z.\mathcal{P}_i$ où $\mathcal{P}_i$ est la probabilité de MAXWELL-BOLTZMAN de désactivation d'un état i en l'absence hypothétique de réaction.

il définit ainsi :

$$\left\langle \frac{1}{k_{di}} \right\rangle = \frac{\sum_i \left(\frac{1}{k_{di}}\right).\mathcal{P}_i}{\sum_i \mathcal{P}_i}$$

On peut simplifier l'écriture en posant $\sum_i \mathcal{P}_i = \mathcal{P}$.

Nous pouvons alors calculer, à partir de nos résultats du tableau V-17, les grandeurs de :

$$\mathcal{P} = \frac{k_a}{Z} \qquad \text{et} \qquad \left\langle \frac{1}{k_d} \right\rangle = \frac{A'}{Z}$$

avec $Z = (4 \pi RT / M)^{\frac{1}{2}} \sigma^2$ ($cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$) et $A = \frac{k_a}{k_d}$

M = masse molaire de N_2O

σ = diamètre moléculaire de N_2O ($\sigma = 3,31.10^{-8}$ cm)

Nous obtenons, de cette manière, les résultats consignés dans le tableau VII-20 ; nous remarquons, comme JOHNSTON, que, pour une variation très importante de $\mathcal{P}$, $< \frac{1}{k_d} >$, de son côté, varie très peu.

T(°K)	k_a (cm^3 $mole^{-1}.s^{-1}$)	$Z.10^{-14}$ ($cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$)	$\mathcal{P}.10^{14}$	$< \frac{1}{k_d} > .10^{10}$(s)
966	14,5	0,978	14.8	10,8
977	43	0,996	43	10,1
967	130	1,012	128	10,5
991	262	1,026	255	8,3
1023	500	1,043	480	11,5
1050	1800	1,057	1700	8,3
1088	3800	1,080	3500	9,7
1111	7200	1,092	6600	9,2
1169	23000	1,123	20500	7,5

- TABLEAU VII-20 -

Pour une gamme de températures s'étendant de 900°C à 1170°K environ, beaucoup plus importante que celle envisagée par JOHNSTON, nous notons une variation très faible de $< \frac{1}{k_d} >$, 21 % autour d'une valeur moyenne égale à $9,5.10^{-10}$ s. Si nous admettons que $0,693 < \frac{1}{k_d} >$ représente la demi-vie approximative de la molécule de N_2O excitée au cours de la décomposition, cette dernière vaut :

$$\tau_{N_2O} = 0,66.10^{-9} \text{ s}$$

Ce résultat est en excellent accord avec celui de JOHNSTON obtenu à partir de sa méthode d'exploitation des variations de $k_{mono.}$ dans le domaine des basses pressions.

La variation de k_a avec la température, que nous obtenons :

$$k_a = 10^{15,3} \exp\left(-\frac{59\,400}{RT}\right) \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

est en accord avec le résultat de JOHNSTON, ce dernier trouve une valeur du facteur pré-exponentiel égale à $10^{15,7}$ du fait qu'il envisage les variations de 2 k_1 au lieu de k_1 avec la température. L'accord est aussi très bon avec les résultats obtenus par OLSCHEWSKI, TROE et WAGNER (O. T. W.) (20) dans un tout autre domaine de température (entre 1500 et 2500°K) par la méthode des tubes de choc, les valeurs légèrement plus faibles du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation obtenues par ces auteurs étant liées à l'efficacité moindre de l'activation de l'argon qui est utilisé comme gaz porteur.

Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de revoir l'ensemble des travaux ayant conduit à des résultats franchement différents à partir de travaux réalisés en tubes de choc, où la méthode d'analyse généralement utilisée est la spectrométrie de masse, ceci a été fait récemment par BARTON et DOVE (48). Il apparaît cependant un point commun à tous ces travaux, c'est que le pourcentage de N_2O dans le gaz porteur est toujours très supérieur à celui utilisé par O.T.W. ; il ne semble pas, toutefois, que la différence d'influence, des divers inertes utilisés, sur l'activation de N_2O soit suffisante pour expliquer les différences observées sur la valeur de E_a.

D'autre part, nous pouvons comparer nos résultats, concernant k_a et k^∞ à T = 888°K avec les valeurs calculées à l'aide des différentes théories des réactions monomoléculaires. Nous trouvons, expérimentalement :

$$k_a = 6,3 \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}.\text{s}^{-1} \qquad (E_a = 59400 \text{ cal.mole}^{-1})$$

$$k^\infty = 6,3.10^{-5} \text{ s}^{-1} \qquad (E_1 = 61300 \text{ cal.mole}^{-1})$$

1°) THEORIES DES VITESSES DE REACTION DANS LE DOMAINE DES BASSES PRESSIONS

La constante de vitesse du second ordre de basse pression k_a est, selon toutes les théories, la constante d'activation de la molécule de N_2O. Sa valeur peut être expliquée en admettant une distribution d'énergie entre les quatre modes normaux de vibration de la molécule au cours de l'activation, avec ou sans transfert d'énergie entre les modes de vibration impliqués dans la rupture de la molécule. Ce sont respectivement les fondements des théories de HINSHELWOOD, KASSEL, RICE et RAMSPERGER d'une part et de SLATER d'autre part.

a) Théorie de HINSHELWOOD, KASSEL, RICE et RAMSPERGER (H.K.R.R.)

L'expression de la constante d'activation est alors donnée avec une bonne approximation par la relation :

$$k_a = Z \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{s-1} \exp\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right)$$

où Z = nombre de collisions

s = nombre de modes normaux de vibration

k = constante de MAXWELL-BOLTZMAN

ϵ^* = énergie d'activation (cal.molécule^{-1})

Avec s = 2 et E = 59 400 cal.mole^{-1}, la valeur de k_a, calculée à T = 888°K, est : $k_a = 9{,}6$ cm^3.mole^{-1}.s^{-1}, valeur très proche de la valeur expérimentale obtenue : 6,3 cm^3.mole^{-1}.s^{-1}. Ce choix de s donne le meilleur accord entre théorie et expérience ; pour s = 3, on obtient en effet une valeur cent fois plus grande que la valeur expérimentale. Ce résultat montre que la vibration de déformation ν_2 (doublement dégénérée) ne contribue pratiquement pas à la décomposition de N_2O.

b) Théorie de SLATER

L'expression de k_a est alors :

$$k_a = Z \times (4\pi)^{\frac{1}{2}(n-1)} \left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{\frac{1}{2}(n-1)} \prod_i \mu_i \exp\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right)$$

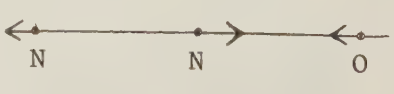
où n = nombre de modes normaux de vibration

$\mu_i = \frac{\alpha_i}{\alpha}$ $\qquad \alpha^2 = \Sigma \alpha_i^2$ $\qquad$ α_i est un facteur d'amplitude relatif à la vibration considérée

En reprenant la valeur de $\prod_i \mu_i = \mu_1 \mu_3 = 0{,}3824$ signalée par GILL et LAIDLER (74) qui considèrent comme vibrations actives :

ν_1

et



ν_3

ν_1 et ν_3 correspondent aux vibrations axiales.

Avec n = 2 et E = 59400 cal.mole^{-1}, la valeur de k_a, calculée à T = 888°K, est : $k_a = 2,3$ cm^3.mole^{-1}.s^{-1}, valeur environ trois fois plus faible que notre valeur expérimentale.

2°) THEORIES DES VITESSES DE REACTION DANS LE DOMAINE DES HAUTES PRESSIONS

Nous obtenons une variation de k^∞ avec la température de la forme :

$$k^\infty = 10^{10,85} \exp\left(-\frac{61\,300}{RT}\right) s^{-1}$$

la valeur du facteur de fréquence, $10^{10,85}$ s^{-1}, est nettement inférieure à celle qui est calculée à partir des différentes théories, de l'ordre de 10^{13} s^{-1}. Ce résultat a été étudié et expliqué initialement par STEARN et EYRING (75), lesquels, avec une énergie d'activation de 52 kcal.mole^{-1}, calculaient un coefficient de transmission de 10^{-4}. Ce résultat a été corrigé par GILL et LAIDLER (74) qui, avec E = 58,5 kcal.mole^{-1}, prévoient un coefficient de transmission de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2}, résultat en excellent accord avec notre résultat expérimental. Nous retrouvons, avec une bonne approximation, le résultat expérimental de OLSCHEWSKI, TROE et WAGNER dans le domaine des hautes pressions :

$$k^\infty = 10^{11,1} \exp\left(-\frac{59\,500}{RT}\right) (s^{-1})$$

Les valeurs légèrement inférieures des énergies d'activation, obtenues par O.T.W., peuvent s'expliquer par une efficacité légèrement moindre de l'activation par chocs avec l'argon.

Nous mettons en évidence un bon accord entre nos résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir de théories qui ont déjà fait leurs preuves dans d'autres cas de décompositions monomoléculaires. Nous en concluons que la décomposition monomoléculaire de l'oxyde azoteux intervient par la mise en jeu des deux modes de vibration axiaux (ν_1 et ν_3) principalement.

--- oOo ---

C O N C L U S I O N

Cette étude de la décomposition de l'oxyde azoteux, réalisée en régime statique, montre le caractère complexe de cette réaction de décomposition d'une molécule simple.

Du point de vue du mécanisme réactionnel, nous avons retrouvé et précisé les résultats de H.S. JOHNSTON relatifs à l'étape (1) de décomposition pseudo-monomoléculaire. L'obtention des variations de k_a et k^{∞}, à partir des mesures de $k_{mono.}$, effectuées dans un domaine de concentrations facilement accessible, semble présenter un gros avantage par rapport à la méthode de H.S. JOHNSTON. Nous avons pu, au cours de cette étude, mettre en évidence le passage de la constante de vitesse de l'étape (1), de la valeur k_1 à la valeur $2\ k_1$, lorsque la concentration de l'oxygène atomique devient stationnaire. Simultanément, nous avons été amenés à lier, d'une part la chimiluminescence, observée au cours de la décomposition, à l'étape (2) du mécanisme réactionnel, d'autre part le maximum d'émission lumineuse en réaction lente à l'état stationnaire de l'oxygène atomique. Nous avons obtenu, de cette manière, la variation avec la température de la constante k_2 de l'étape (2).

Du point de vue macroscopique, la vérification de la théorie thermique des explosions a donné d'excellents résultats et permet de prévoir l'effet des diluants qui peuvent ne plus se comporter comme des inertes. Cette influence sur la réactivité pourrait être une des causes de la diversité des résultats obtenus lors des différents travaux réalisés en tubes de choc.

Cet ensemble de résultats nous conduit à penser, comme R. BEN AIM (78), que "le développement dans le temps des réactions chimiques exothermiques est exactement le même que celui des réactions en chaînes ramifiées" ; mais qu' "il serait plus exact de dire, croyons-nous, que les réactions en chaînes ramifiées ne sont que des réactions exothermiques présentées sous une forme compliquée, basée sur le mécanisme réactionnel, alors que le bilan énergétique permet d'en décrire tout aussi bien l'évolution globale".

--- oOo ---

B I B L I O G R A P H I E

1 - C. VIDAL - Thèse d'Etat, Université de Bordeaux (1970) (C.N.R.S. : A.O. n° 3689).

2 - J.H. VAN'T HOFF - "Etudes de dynamique chimique" - Williams et Norgate, Londres (1896).

3 - M. LETORT - C. R. Acad. Sci., 199, 351 (1934).

4 - M. BODENSTEIN - Z. Phys. Chem., 85, 329 (1913).

5 - F.A. MATSEN et J.L. FRANKLIN - J. Amer. Chem. Soc., 72, 3337 (1950).

6 - H.K. SHIN et J.C. GIDDINGS - J. Phys. Chem., 65, 1164 (1961).

7 - W. NERNST - Z. Elektrochem., 24, 335 (1918).

8 - M. BODENSTEIN et W. DUX - Z. Phys. Chem., 85, 297 (1913).

9 - A.V. ZAGULIN - Z. Phys. Chem., B1, 275 (1928).

10 - N.N. SEMENOV - "Chemical Kinetics and chain reactions" - The Clarendon Press, Oxford, 1935.

11 - D.A. FRANK KAMENETZKI - Zhur. Fiz. Khim., 13, 738 (1939).

12 - R. BEN AIM - Thèse d'Etat, Université de Paris (1960) (Série A n° 4325)

13 - B.F. GRAY et C.H. YANG - J. Phys. Chem., 69, 2747 (1965).

14 - S. ARRHENIUS - Z. Phys. Chem., 4, 226,(1889).

15 - P. BARRET - C. R. Acad. Sci., 271, 328 (1970).

16 - P.J. ROBINSON - Trans. Far. Soc., 61, 1655 (1965).

17 - A. PACAULT - C. R. Acad. Sci., 268, 383 (1969).

18 - E. MALLARD et H. LE CHATELIER - C. R. Acad. Sci., 91, 825 (1880)
Bull. Soc. Chim., 39, 2 (1883)
Ann. Mines, 4 (8), 274 (1883).

19 - G.L. PRATT - "Gas kinetics", p. 78 - John Wiley and Sons (1969).

20 - H.A. OLSCHEWSKI, J. TROE et H.G. WAGNER - "Investigations of the thermal decomposition of small molecules, especially at high pressures" - Grant of Eoar, 65-75, May 1966.

21 - E.S. FISHBURNE et R. EDSE - J. Chem. Phys., 44, 515 (1966).

22 - L.J. DRUMMOND et S.W. HISCOCK - Austral. J. Chem., 20, 815 (1967).

23 - H.S. JOHNSTON - J. Chem. Phys., 19, 663 (1951)
20, 1103 (1952).

H.S. JOHNSTON et J.R. WHITE - J. Chem. Phys., 22, 1969 (1954).

24 - F.F. MUSGRAVE et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc., A, 135, 23 (1932).

R.M. LEWIS et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc., A, 168, 441 (1938).

25 - E. HUNTER - Proc. Roy. Soc. (Londres), 144 A, 386 (1934).

26 - W. JOST, K.W. MICHEL, J. TROE et H.G. WAGNER - Z. Naturforschg., 19a, 59 (1964).

H.A. OLSCHEWSKI, J. TROE et H.G. WAGNER - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 450 (1966).

27 - E.S. FISHBURNE et R. EDSE - J. Chem. Phys., 41, 1297 (1964).
Phys. Fluids, 7, 1391 (1964).

28 - M. VOLMER et H. FROELICH - Z. Physik. Chem., B 19, 89 (1932).

29 - R.L. BELFORD et R.A. STREHLOV - Ann. Rev. Phys. Chem., 20, 247 (1969).

30 - F.A. LINDEMAN - Trans. Far. Soc., 17, 598 (1922).

31 - H. EYRING - J. Chem. Phys., 3, 107 (1935).

32 - J.C. GIDDINGS et H. EYRING - J. Chem. Phys., 22, 538 (1954).

33 - C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc., A 113, 230 (1927).

34 - L.S. KASSEL - J. Phys. Chem., 32, 225 (1928).

35 - O.K. RICE et H.C. RAMSPERGER - J. Amer. Chem. Soc., 49, 1617 (1927)
50, 617 (1928).

36 - R.A. MARCUS - J. Chem. Phys., 20, 359 (1952).
G.M. WIEDER et R.A. MARCUS - J. Chem. Phys., 37, 1835 (1962).

37 - N.B. SLATER - Proc. Cambridge Phil. Soc., 35, 56 (1939).
Proc. Roy. Soc., A 194, 112 (1948).
Trans. Roy. Soc., A 246, 57 (1953).
Proc. Roy. Soc., A 218, 224 (1953).
Proc. Cambridge Phil. Soc., 50, 33 (1954).
Proc. Roy. Soc. Edimburgh, A, 44, 161 (1955).

38 - H.W. MELVILLE - Proc. Roy. Soc., A, 142, 524 (1933).
A, 146, 737 (1934).

39 - H. HENRICI et S.H. BAUER - J. Chem. Phys., 50, 1333 (1969).

40 - R.I. SOLOUKHIN et P.J. VAN TIGGELEN - Bull. Soc. Chim. Belges, 78, 179 (1969).

41 - A. DUVAL et P.J. VAN TIGGELEN - Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., L III, 366 (1967).

42 - E. BRINER, G. MEINER et A. ROTHEN - J. Chim. Phys., 23, 609 (1926).

43 - E.J. LINDARS et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc., A 231, 162 (1955).

44 - F. KAUFMAN, N.J. GERRI et R.E. BOWMAN - J. Chem. Phys., 25, 106 (1956).

45 - I.D. GAY, G.B. KISTIAKOWSKY, J.V. MICHAEL et H. NIKI - J. Chem. Phys., 43, 1720 (1965).

J.N. BRADLEY et G.B. KISTIAKOWSKY - J. Chem. Phys., 35, 256 (1961).

46 - D. GUTMAN, A.J. HAY et R.L. BELFORD - J. Phys. Chem., 70, 1786 (1966).

D. GUTMAN, R.L. BELFORD, A.J. HAY et R. PANCIROV - J. Phys. Chem., 70, 1793 (1966).

47 - A.A. BORISOV - Kinetika i Kataliz, 9, 482 (1968).

48 - S.C. BARTON et J.E. DOVE - Can. J. Chem., 47, 521 (1969).

49 - J.B. ZELDOVICH et B.I. JACOVLEV - C. R. Acad. Sci. U.R.S.S., 19, 699 (1938).

50 - J.A. FRANK KAMENETZKI - C. R. Acad. Sci. U.R.S.S., 18, 411 (1938).

51 - J. BONNEFOIS - Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux (1969).

52 - G. DORTHE - Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux (1970)

53 - C.P. FENIMORE et J.R. KELSO - J. Amer. Chem. Soc., 71, 3706 (1949).

54 - M. DESTRIAU et P. LAFFITTE - C. R. Acad. Sci., Paris, 250, 3022 (1960).

55 - P. GRAY, R. MAC KINVEN et D.B. SMITH - Combustion and Flame, 11, 217 (1967).

56 - A. PEREZ, A. PERCHE, F. LANGRAND, J. MONTASTIER et M. LUCQUIN - Communication à la réunion de la Section Française du "Combustion Institute" (1970).

57 - J.H. VAN'T HOFF - "Etudes de dynamique chimique" - Amsterdam, p. 161 (1884).

58 - TAFFANEL et LE FLOCH - C. R. Acad. Sci., Paris, 156, 1544 (1912)
157, 469, 595, 714 (1913)

59 - N.N. SEMENOV - Z. Physik. Chem., 48, 571 (1928)
"Chain reactions", Leningrad, p. 116 (1934).

60 - D.A. FRANK KAMENETZKI - Acta Physichochim., 10, 365 (1939).
16, 357 (1942).
20, 729 (1945).

"Diffusion and Heat exchange in chemical kinetics" - Princeton

61 - P.H. THOMAS - Proc. Roy. Soc. (London), A 262, 192 (1961).

62 - A.P. ZEELENBERG et H.W. DE BRUIJN - Comb. and Flame, 9, 281 (1965).

63 - M. VANPEE - Bull. Soc. Chim. belg., 64, 235 (1955).

64 - P. GRAY et P.R. LEE - Onzième Symposium sur la Combustion (Berkeley), p. 1123 (1967).

65 - A. FONTIJN, C.B. MEYER et H.I. SCHIFF - J. Chem. Phys., 40, 64 (1964).

66 - R. BEN AIM - J. Chim. Phys., 58, 300 (1961).

67 - P. BLANQUET - J. Chim. Phys., 52, 826 (1955).

68 - C.F.H. TIPPER - "Oxidation and Combustion Reviews", 2, 23 (1967).

69 - F. KAUFMAN et J.R. KELSO - J. Chem. Phys., 23, 602 (1955).

70 - P. GRAY et P.G. WRIGTH - Proc. Roy. Soc., A 263, 167 (1961).
A 267, 408 (1962).

71 - A.L. LINDSAY et L.A. BROMLEY - Ind. Eng. Chem., 42, 1508 (1950).

72 - R.A. SVELHA, N.A.S.A. Technical report, R., 132 (1962).

73 - W. SUTHERLAND - Phil. Mag., 36, 507 (1893).

74 - E.K. GILL et K.J. LAIDLER - Can. J. Chem., 36, 1570 (1958).

75 - A.E. STEARN et H.J. EYRING - J. Chem. Phys., 3, 778 (1935).

76 - B.G. REUBEN et J.W. LINNETT - Trans. Far. Soc., 55, 1543 (1959).

77 - K. SCHOFFIELD - Planet. and Space Sci., 15, 643 (1967).

78 - R. BEN AIM - J. Chem. Ed., 605 (1967).

Vu et approuvé

Bordeaux, le 24 Juin 1971

Pour le Président de l'Université BORDEAUX I
le Premier Vice-Président

M. RIMPAULT